JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **393.**

UNIV. OF CALIFORNIA

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1912

Digitized by Google

QL1
J7
v.73-394
CHEMISTRY
LIBRARY

UNIV OF
CALIFORNIA

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 393. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Stuttgart:

Kauffmann, Hugo, und Leopold Weissel, Die Fluorescenz in der Terephthalsäurereihe 1

Mitteilung aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen:

Borsche, W., Über Oxoniumverbindungen. [Erste Abhandlung.]

Derselbe, und A. Geyer, Über tricyclische Benzopyryliumverbindungen 29

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg:

Thiele, J., und P. Ruggli, Über Reduktionsversuche bei α,β-ungesättigten Ketonen und die Bildung von Indenderivaten 61

Michael, Arthur, und Fritz Zeidler, Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerungen bei den Alkylbromiden. [Zweite Abhandlung.] 81

Zweites Heft.

Mitteilungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium (naturw.-mathemat. Abteilung) zu Freiburg i. Br.:

Gattermann, Ludwig, Die Mercaptane des Anthrachinons. [Erste Abhandlung.] 113

Derselbe, und H. Liebermann, Über die Konstitution der von den Sulfosäuren des α-Naphthylamins und α-Naphthols sich ableitenden Azofarbstoffe mit negativen Substituenten 198

Derselbe, Synthesen aromatischer Aldehyde. [Dritte Abhandlung.] 215

245157

Digitized by Google

Drittes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.:

Straus, Fritz, Über die sog. Ketohalogenide ungesättigter Ketone und ihre Umsetzungsprodukte. [8. Mitteilung über Dibensalaceton und Triphenylmethan.] 235

I. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Oxalylchlorid auf ungesättigte Ketone 236

II. Über Umsetzungen ungesättigter Halogenverbindungen 248

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald:

v. Auwers, K., Über Oxycarbonsäureester des Cumarons, Thionaphthens und Indols und deren Alkylierungsprodukte 338

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

393. Band.

Die Fluorescenz in der Terephthalsäurereihe;

von *Hugo Kauffmann* und *Leopold Weissel.*

[Mitteilung aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Stuttgart.]

(Eingelaufen am 14. Juni 1912.)

Um über die auxochromen Funktionen des Stickstoffs bei der Fluorescenz weitere Erfahrungen zu sammeln, haben wir eine Anzahl von Benzolderivaten studiert, die neben der Aminogruppe noch Carboxyle enthalten. Da die Untersuchung vorerst ohne Berücksichtigung des Ultravioletts beabsichtigt war, so erschien es uns zweckmäßig, solche Amine zu wählen, die sich durch ziemlich intensive Farbe auszeichnen, deren Fluorescenzband auf Grund der Stokesschen Regel also im sichtbaren Gebiet des Spektrums zu suchen ist. Auch schien es uns nicht ratsam, freie Carbonsäuren zu verwenden, da zwischen Aminogruppe und Carboxyl eine innere betainartige Salzbildung, also ein störender Faktor zu gewärtigen ist. Erwägungen dieser Art veranlaßten uns, nur auf Ester und besonders auf die Aminoderivate der Terephthalsäureester einzugehen. Namentlich die Derivate der 2,5-Diaminoterephthalsäure besitzen hervorragendes Interesse; der Diäthylester wurde schon von Baeyer[1]) aus Succinylobernsteinsäureester und von Häussermann und Martz[2]) aus Dinitroterephthalsäure

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 430 (1886).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2984 (1893).

Digitized by Google

dargestellt und als rote Substanz beschrieben, die den üblichen Lösungsmitteln intensive Fluorescenz verleiht. Unsere Untersuchungen wurden in den Jahren 1908—1910 vorgenommen und erstreckten sich unter anderem auch auf den Aminoterephthalsäuremethylester, über welchen nun vor kurzem auch R. Wegscheider mit mehreren Mitarbeitern Abhandlungen veröffentlichte.[1]) Diese Abhandlungen beschäftigen sich vorzugsweise mit Veresterungsfragen, während unsere Untersuchungen mehr auf die Fluorescenz Nachdruck legen. Verschiedene der von diesen Autoren beschriebenen Substanzen waren auch schon von uns dargestellt worden; unsere diesbezüglichen Befunde und ihre Angaben decken sich in der Hauptsache.

Wir haben den 2,5-Diaminoterephthalsäuremethylester gewonnen, indem wir den Terephthalsäuremethylester über sein Nitroderivat[2]) in die Aminoverbindung verwandelten, die letztere nach dem Acetylieren nitrierten und das nitrierte Produkt reduzierten. Alle diese Operationen lassen sich, ohne daß Verseifung eintritt, leicht und mit guter Ausbeute durchführen, so daß nun der 2,5-Diaminoester eine verhältnismäßig leicht zugängliche Substanz ist. Bei der Nitrierung des Acetaminoterephthalsäureesters entsteht noch ein zweites Produkt, das in den Mutterlaugen bleibt, und bei dem die Nitrogruppe vermutlich in 3-Stellung eingetreten ist. Da im Rahmen unserer Untersuchung gleichfalls dem 2,3-Diaminoterephthalsäureester große Bedeutung zukommt, so haben wir uns bemüht, dieses zweite Produkt in reinem Zustande zu fassen. Es gelang aber nicht, dasselbe völlig von seinem 5-Isomeren zu befreien, wie daran erkannt wurde, daß bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig die grüne Fluorescenz des 2,5-Monoacetdiaminoesters auftrat, die zwar mit zunehmender Reinigung

[1]) R. Wegscheider, F. Faltis, S. Black und O. Huppert, Monatsh. **33**, 185, 207, 223 (1912).

[2]) Vgl. Wegscheider und Huppert, Monatsh. **33**, 224 (1912).

Digitized by Google

abnahm, aber nicht ganz verschwand. Wir haben noch andere Wege eingeschlagen, um zum 2,3-Diaminoester zu gelangen, z. B. Nitrieren von p-Xylol und Oxydieren der Nitroprodukte; wir vermochten aber nicht, das 2,3-Dinitroxylol[1]) in zuverlässig reinem Zustande und in ausreichenden Mengen zu gewinnen. Auch den Weg über das o-Nitro-p-xylidin gaben wir wieder auf, als wir erkannten, daß bei der Reinigung dieser Substanz mit Wasserdampf entgegen den Angaben von Nölting und Thesmar[2]) auch etwas p-Nitro-p-xylidin mit übergeht. Dagegen gelang es ohne Schwierigkeiten, den 2,6-Diaminoester rein zu erhalten. Wir gewannen ihn durch Nitrieren von p-Toluylsäure, Reduzieren des Dinitroderivates, Oxydieren des acetylierten Reduktionsproduktes und Verestern der entstehenden Säure. In allen Fällen wurde in Anbetracht der großen Empfindlichkeit der Fluorescenzbeobachtungen auf die Reinheit des Materials ganz besonders geachtet.

I. Betrachtungen über die Fluorescenz der Terephthalsäurederivate.

Einfluß des Auxochroms. Der Monoaminoterephthalsäuremethylester und desgleichen der 2,5- und der 2,6-Diaminoester fluorescieren in festem Zustande und in Lösung sehr intensiv. Da der Terephthalsäureester selbst nicht fluoresciert, auch nicht im Ultraviolett, wie durch photographische Aufnahmen von Lösungen[3]) festgestellt wurde, so ist die spezifische fluorescenzhervorrufende Wirkung der Aminogruppe klar ersichtlich. Die Fluorescenz rückt offenbar aus der gleichen Ursache wie die Farbe ins sichtbare Gebiet herein, also deswegen, weil die Aminogruppe ein kräftiges Auxochrom ist. Sind an Stelle der Aminogruppe schwächere Auxo-

[1]) Lellmann, diese Annalen **228**, 250 (1880). Nölting und Geissmann, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 144 (1886).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 640 (1902).

[3]) In Alkohol.

Digitized by Google

chrome zugegen, beispielsweise Hydroxyl oder Methoxyl, so liegt die Fluorescenz wesentlich näher beim Violett und Ultraviolett. Während der 2,5-Diaminoester in Alkohol orangefarben fluoresciert, ist die Fluorescenz einer alkoholischen Lösung des 2,5-Dioxyesters blau und die des 2,5-Dimethoxyesters violett. Werden die auxochromen Eigenschaften des Hydroxyls durch Salzbildung mit Alkalien gestärkt, dann schiebt sich die Fluorescenz wieder weiter ins sichtbare Gebiet herein, und daher kommt es, daß eine alkalisch-alkoholische Lösung des 2,5-Dioxyesters wieder orangefarben fluoresciert.

Die Schwächung, welche Acylierungen auf die auxochromen Funktionen ausüben, äußert sich bei den Aminoderivaten der Terephthalsäureester völlig normal in einer Verschiebung der Fluorescenzbande nach kürzeren Wellen. Dies zeigt sich schon beim Monoaminoester ganz deutlich. Er fluoresciert im festen Zustande hellgelb[1]), in Lösung violettblau bis blau, sein Acetylderivat dagegen schwach blau in festem Zustande und durchweg violett in Lösungen. Sehr charakteristisch tritt diese Regelmäßigkeit beim p-Diaminoester hervor, insbesondere deswegen, weil man hier stufenweise zwei Acetylreste einführen kann. Einen das Wesentliche herausgreifenden Überblick über die hier obwaltenden Fluorescenzverhältnisse bietet nachstehende Tabelle, welche als Typus eines

	Krystalle[1])	Tetrachlorkohlenstoff	Äther	Alkohol
p-Diaminoester	intensiv orangerot	gelbgrün	gelb	orangegelb
Monoacetylderivat	schwach orangegelb	grünlichblau	blaugrün	grün
Diacetylderivat	schwach gelb	violettblau	violettblau	violettblau

[1]) Die Fluorescenzsangaben bei festen Körpern beziehen sich auf Beobachtungen hinter der Blauscheibe. Infolge Kontrastwirkung scheint hier die Fluorescenz tieferfarbig.

Digitized by Google

dissoziierenden Lösungsmittels absoluten Alkohol, als Typus eines entgegengesetzten Solvens den Tetrachlorkohlenstoff und als den eines von mittlerem Charakter den Äther enthält.

Die Unterschiede in den Fluorescenzfarben sind so markant, daß sie auch ohne genauere optische Messung scharf hervortreten, und man bemerkt sofort klar und deutlich, daß die Einfügung jedes einzelnen Acetylrestes die Fluorescenz weiter dem Violett zuschiebt. Die schwächende Wirkung des Acetyls tritt gleichfalls in der meta-Reihe klar zutage, ist aber etwas weniger ausgeprägt wie in der para-Reihe, was wohl damit zusammenhängt, daß in der meta-Reihe die Auxochrome die Fluorescenz überhaupt nicht in so hohem Grade beeinflussen:

	Krystalle	Tetrachlorkohlenstoff	Äther	Alkohol
m-Diaminoester	intensiv gelb	violettstichig blau	rein blau	grün
Diacetylderivat	schwach blau	blauviolett	violettblau	violettblau

Denselben Effekt wie die Acetylierung hat die Benzoylierung, und die Nuancenunterschiede der Fluorescenz zwischen beiden Arten von Acylderivaten sind nur gering.

Zwecks weiterer Beurteilung der auxochromen Funktion des Hydroxyls haben wir noch den 2,5-Aminooxyterephthalsäureester hergestellt und mit dem 2,5-Diamino- und 2,5-Dioxyester verglichen:

	Krystalle	Tetrachlorkohlenstoff	Äther	Alkohol
2,5-Diaminoester	intensiv orange	gelbgrün	gelb	orangegelb
2,5-Aminooxyester	citronengelb	blaugrün	grün	gelblichgrün
2,5-Dioxyester	gelbgrün	blau	blau	blau

Digitized by Google

Man sieht, daß, wenn man stufenweise die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt, die Fluorescenz jedesmal ein Stück weiter nach kleineren Wellen verschoben wird, daß also in normaler Weise jedesmal das Hydroxyl sich als das schwächere Auxochrom erweist.

Eine der wichtigsten Regeln der Auxochromtheorie ist der Verteilungssatz der Auxochrome, und die verschiedenen Diaminoterephthalsäureester sollten namentlich auch deswegen hergestellt werden, um diesen Satz, der bei dem Methoxyl als Auxochrom in sehr großem Umfange Geltung hat, ebenfalls an der Aminogruppe zu prüfen. Dieser Satz spricht aus, daß bei fluorescierenden Verbindungen, welche Auxochrome und Chromophore am gleichen Benzolring enthalten, die zueinander paraständigen Auxochrome die Fluorescenzfarbe stärker vertiefen, also dem roten Ende des Spektrums mehr zuschieben als die zueinander meta- oder orthoständigen. Weil wir den 2,3-Diaminoester nicht in Händen hatten, konnte sich der Vergleich nur auf zueinander para- und metaständige Aminogruppen erstrecken; es zeigte sich aber, daß in der Tat hier der Verteilungssatz in aller Schärfe und nicht nur für die Fluorescenz, sondern auch für die Körperfarbe gilt. Der 2,5-Diaminoester, d. h. die para-Verbindung, ist orangerot, der 2,6-Diaminoester, d. h. die meta-Verbindung, nur gelb. Die großen Unterschiede in der Fluorescenz ergeben sich aus nachstehender Zusammenstellung:

	Krystalle	Tetrachlorkohlenstoff	Äther	Alkohol
p-Diaminoester	intensiv orangerot	gelbgrün	leuchtend gelb	orangegelb
m-Diaminoester	intensiv gelb	violettstichig blau	rein blau	grün

Im Anschluß hieran wurden weiterhin die Diacetylderivate dieser Ester miteinander verglichen. Es zeigte sich, daß dasjenige der para-Reihe in Lösungen sehr

Digitized by Google

stark, das der meta-Reihe nur sehr schwach fluoresciert. Der Unterschiede der Fluorescenzfarben zwischen den beiden Stoffen sind nur gering; dennoch treten sie deutlich hervor, denn die para-Verbindung fluoresciert in den Lösungen mehr blau, während die meta-Verbindung mehr dem Violett zuneigt. Die Dibenzoylderivate verhalten sich ganz analog; der Geltungsbereich des Verteilungssatzes dehnt sich somit auch auf diese Acylderivate aus. Da indessen bei diesen Derivaten die Fluorescenzunterschiede viel geringer sind als bei den freien Aminen, so ist zu schließen, daß *der Verteilungssatz um so hervorstechender befolgt wird, je kräftiger die vorhandenen Auxochrome sind.*

Einfluß des Lösungsmittels. Mehrere der von uns hergestellten Derivate des Terephthalsäureesters zeigen den Fluorescenzwechsel in typischer Weise, d. h. die Fluorescenzfarbe hängt von dem Charakter des Lösungsmittels ab. Der Wechsel ist sehr groß bei dem p-Diaminoester, und keine der anderen Substanzen gibt die Erscheinung in gleich starkem Maße. Die Ursache des Fluorescenzwechsels ist zweifellos wieder in den kräftig entwickelten auxochromen Eigenschaften der Aminogruppe zu suchen, denn wenn diese Eigenschaften geschwächt werden, so ist das Gebiet, über welches sich der Wechsel der Fluorescenzfarbe erstreckt, auf enge Grenzen beschränkt. Der p-Diaminoester wechselt von gelblichgrün bis orangegelb, sein Diacetylderivat nur noch von bläulichviolett bis blau; das Dibenzoylderivat fluoresciert in Lösungen blauviolett, und der Wechsel ist so gering, daß man ihn nicht mehr sicher erkennen kann. In der meta-Reihe zeigt sich dasselbe, wenn auch weniger ausgeprägt. Der m-Diaminoester wechselt von violettblau bis grün; sowohl das Diacetyl- als auch das Dibenzoylderivat ergeben violettblau fluorescierende Lösungen ohne erkennbaren Wechsel. Auch der Monoaminoester trägt die gleiche Regelmäßigkeit zur Schau. Sein Wechsel zieht sich von violett bis blau, während sein

Digitized by Google

Acetylderivat in allen Lösungen violett fluoresciert. Alle diese Befunde scheinen auf das gleiche Gesetz hinzuweisen: *Der Wechsel der Fluorescenz, der durch das Lösungsmittel hervorgerufen wird, ist um so größer, je kräftiger das Auxochrom ist, das die Fluorescenz bewirkt.*

Als wichtige Schlußfolgerung ergibt sich hieraus, daß die Lösungsmittel in erster Linie auf die Auxochrome einwirken. Lösungsmittel, denen im allgemeinen starkes Dissoziationsvermögen zugeschrieben wird, vertiefen die Fluorescenzfarbe am meisten. Übersicht hierüber geben folgende Beobachtungen, welche hinter der Blauscheibe im Quecksilberlicht gemacht wurden. Die Lösungen wurden dabei nach der Reihenfolge geordnet, in welcher sie die Fluorescenzfarbe vertiefen.[1])

p-Diaminoester		m-Diaminoester	
Lösungsmittel:	*Fluorescenz:*	*Lösungsmittel:*	*Fluorescenz:*
Hexan . . .	grün	Hexan	blau
Benzol . . .	grünlichgelb	Äther, Benzol	grünlichblau
Äther, Chloroform	grünstichig gelb	Aceton, Essigester, Chloroform, Pyridin	bläulichgrün
Essigester, Aceton	gelb	Isobutylalkohol, Alkohol	gelbgrün
Pyridin . . .	orangegelb	Eisessig . . .	grünlichgelb
Alkohol, Eisessig, Isobutylalkohol	orange		

Eine besondere Stellung nimmt der *Schwefelkohlenstoff* ein, indem er auf die *Intensität* der Fluorescenz von ganz hervorragendem Einfluß ist. Selbst der sonst so überaus kräftig fluorescierende p-Diaminoester zeigt in diesem Lösungsmittel eine so schwache grüne Fluorescenz, daß sie kaum angebbar ist. Beim m-Diaminoester ist sie so gering, daß ihr Bestehen unentschieden gelassen werden muß; ebenso fluoresciert der Monoaminoester in Schwefelkohlenstoff nicht. Merkwürdigerweise

[1]) Über die photographische Aufnahme der Fluorescenzbanden wird später berichtet werden. H. K.

Digitized by Google

scheint die Intensität durch Acylierung gesteigert zu werden. Zwar fluoresciert das Acetylderivat des Monoaminoesters noch nicht, wohl aber das Diacetylderivat des p-Diaminoesters, und zwar schwach blau, und das entsprechende Dibenzoylderivat sogar intensiv blau. In der meta-Reihe hat die Acylierung einen geringeren Einfluß und nur das Dibenzoylderivat zeigt schwache violette Fluorescenz.

Auch schon von anderen Forschern ist festgestellt worden, daß der Schwefelkohlenstoff die Fluorescenz auslöschen kann. Man dachte dabei an eine Umsetzung zwischen Schwefelkohlenstoff und gelöster Aminoverbindung. Eine solche Deutung, so nahe sie liegt, wird hinfällig, da durch Verdünnen der Schwefelkohlenstofflösung mit Alkohol oder anderen Lösungsmitteln die Fluorescenz wieder zum Vorschein kommt. Diese Deutung ist auch darum unzulässig, weil Verbindungen, die das Methoxyl als Auxochrom, somit überhaupt keine Aminogruppen enthalten, in Schwefelkohlenstoff die gleiche Auslöschung der Fluorescenz erleiden können. Dieses unerklärliche Verhalten des Schwefelkohlenstoffs gehört zu den merkwürdigsten Erscheinungen auf dem Gebiete der Fluorescenzlehre.

In ganz eigenartiger Weise wirken die Lösungsmittel auf den *Dimethylaminoterephthalsäureester*, eine hinter der Blauscheibe intensiv gelb fluorescierende Substanz. Während der nichtmethylierte und der monomethylierte Aminoester kräftig fluorescierende Lösungen ergeben, löst sich der dimethylierte Ester in fast allen Lösungsmitteln ohne die geringste Spur einer Fluorescenz. Wir haben bis jetzt nur drei Lösungsmittel finden können in welchen die Substanz ihr Fluorescenzvermögen bewahrt; das sind: Hexan, Tetrachlorkohlenstoff und Perchloräthylen. In diesen dreien herrscht violette bis blaue Fluorescenz. Es sind das solche Lösungsmittel, die man gemeinhin als assoziierende oder indifferente bezeichnet. Daraus folgt die wichtige Tatsache, daß man diesen

Digitized by Google

Ester zur Charakterisierung eines Lösungsmittels verwerten und benutzen kann: *Lösungsmittel, in denen der Dimethylaminoterephthalsäureester Fluorescenz zeigt, gehören zu den indifferenten.* Angeregt durch dieses Ergebnis haben wir begonnen, das Verhalten des Esters gegen flüssige metallorganische Substanzen zu prüfen. In *Zinntetraäthyl* löst er sich schwach blaufluorescierend, und daraus ist zu schließen, daß sich diese Zinnverbindung den indifferenten Solvenzien anreiht und nur über einen geringen Betrag frei disponibler Valenzreste (oder Nebenvalenzen) verfügt; ein Resultat, das mit der *Un*fähigkeit derselben, Ammoniakate zu bilden, in gutem Einklang steht.[1])

Zusammenfassung: Das wichtigste Ergebnis unserer Untersuchungen liegt im Nachweis, daß die Aminoderivate des Terephthalsäureesters auf und nieder und in geradezu typischer Weise den allgemeinen Auxochromregeln gehorchen. Dies trifft besonders ausgeprägt für den 2,5-Diaminoester zu, für welchen daher die schon von verschiedenen Seiten bevorzugte Annahme einer chinoiden Konstitution überflüssig wird und störend wirkt. Es ist wahrscheinlich, daß die gewonnenen Erfahrungen auf das sogenannte Imid des Succinylobernsteinsäureesters und auf diesen selbst zu übertragen sind. Die Gültigkeit der Auxochromregeln zwingt, alle diese Stoffe unter neuen Gesichtspunkten, nämlich unter Berücksichtigung der Teilbarkeit der Valenz zu betrachten.

II. 2,5-Diaminoterephthalsäuredimethylester.

Nitroterephthalsäureester.

95 g reiner, von Toluylsäureester freier Terephthalsäuremethylester wurden unter guter Kühlung allmählich in 230 g rauchender Schwefelsäure (spez. Gew. 1,9) gelöst und mit 380 g einer Mischung von gleichen Ge-

[1]) A. Werner und P. Pfeiffer, Zeitschr. anorgan. Chem. **17**, 83 (1898). H. Kauffmann, Die Valenzlehre, S. 412 (1911).

Digitized by Google

wichtsteilen rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) nitriert, wobei Sorge getragen wurde, daß die Temperatur nicht über + 5° stieg. Nach beendigter Nitrierung überließ man das Reaktionsgemisch, dessen Farbe sich dabei etwas aufhellte, noch etwa 10 Minuten sich selbst. Sodann goß man dasselbe auf $1^1/_2$ kg Eis, saugte ab und verrieb das ausgewaschene Produkt so lange mit Sodalösung, bis sie sich nicht mehr gelb färbte und nichts mehr aufnahm. Das Produkt wurde aus Alkohol krystallisiert und in einer Ausbeute von 108 g, entsprechend 92 Proz. der Theorie, erhalten. Den Schmelzpunkt fanden wir zu 76°, während Ahrens[1]) 70° und Wegscheider[2]) 74—75° angibt.

Oxydinitroterephthalsäureester, $C_6H(OH)(NO_2)_2(CO_2CH_3)_2$.

Die Behandlung des rohen Nitroterephthalsäureesters mit Sodalösung ist unumgänglich notwendig, denn bei der Nitrierung bildet sich, wenn auch nur in sehr geringen Mengen, ein Nebenprodukt, das bei der weiteren Verarbeitung gleichfalls in fluorescierende Substanzen übergeht, und dessen Anwesenheit daher die optischen Befunde stören würde. Die Sodalösungen mehrerer Versuche wurden vereinigt und gaben beim Ansäuern einen Niederschlag, der in Alkohol sehr schwer löslich ist, sich aber dennoch daraus umkrystallisieren läßt.

Die so erhaltene Substanz bildet farblose Krystalle, die bei 124° schmelzen. Sie ist etwas in Wasser löslich, und zwar mit gelblicher Farbe, die sich auf Zusatz von Alkalien vertieft. Infolge dieses Umstandes haben wir geschlossen, daß die Substanz ein Nitrophenol sei, und in der Tat stimmt die Analyse auf ein Oxydinitroderivat des Terephthalsäureesters.

0,2103 g gaben 0,3056 CO_2 und 0,0542 H_2O.
0,1831 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 20° und 734 mm Druck.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1636 (1886).
[2]) Monatsh. **21**, 628 (1900).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_9O_9N_2$	Gef.
C	40,00	39,63
H	2,69	2,89
N	9,33	9,40

Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Aceton. Die Lösung in Eisessig färbt sich beim Versetzen mit Zinkstaub intensiv rot; beim Kochen damit wird sie gelb und zeigt dann starke grüne Fluorescenz.

Aminoterephthalsäureester, $C_6H_3(NH_2)(CO_2CH_3)_2$.

Der Aminoterephthalsäureester ist ein gelblicher, in reinem Zustande fast weißer Körper. Wir haben ihn zunächst durch Reduktion in Eisessiglösung mit Zink oder Eisen darzustellen versucht, aber meist stark gelb angefärbte Präparate erhalten. Rein, schnell und in guter Ausbeute entsteht er nach folgendem Verfahren.

In einen, mit einem möglichst weiten Rückflußkühler versehenen Kolben, der 80 g methylalkoholische Salzsäure (von etwa 25 proz.) und 80 g Zinnchlorür enthielt, wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbad 20 g Nitroterephthalsäureester allmählich eingetragen. Zur Beendigung der Reaktion, welche sich unter heftigem Aufkochen vollzog, wurde noch eine Viertelstunde lang erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich der freie Aminoester in so reinem Zustande ab, daß er für die weitere Verarbeitung ohne weiteres brauchbar war. Ausbeute: 97 Proz. der Theorie. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 134°.[1])

Die Fluorescenz der Lösungen wechselt nur wenig und zieht sich von violett bis blau; sie erstreckt sich ins Ultraviolett hinein. Die krystallisierte Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe im Quecksilberlicht hellgelb mit blauem Schimmer.

Acetylderivat des Aminoterephthalsäureesters, $C_6H_3(NH\text{-}COCH_3)(CO_2CH_3)_2$. Da die direkte Nitrierung des Amino-

[1]) Cahn-Speyer, Monatsh. 28, 805 (1907).

Digitized by Google

terephthalsäureesters keinen glatten Verlauf nahm, so stellten wir sein Acetylderivat her, das mit Essigsäureanhydrid leicht entsteht und sich nun ohne Schwierigkeiten nitrieren läßt.

Das Produkt ist völlig weiß und schmilzt bei 166°. Wegscheider und Faltis[1]) geben den Schmelzpunkt zu 162—164° an. Es löst sich leicht in Chloroform und Pyridin, schwieriger in den anderen üblichen Lösungsmitteln und sehr schwer in Hexan, Äther und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen fluorescieren mit Ausnahme derjenigen in Schwefelkohlenstoff violett. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe schwach blau.

2,5-Nitroacetaminoterephthalsäureester.

Nach verschiedenen Vorversuchen, welche zugleich über die Möglichkeit, die Nitrogruppe in die 3-Stellung zu lenken, Aufschluß geben sollten, blieben wir schließlich bei folgendem Verfahren stehen.

62 g Acetaminoester wurden in 190 g konz. Schwefelsäure unter Umrühren und Kühlen gelöst, und zu der sehr dicken, gelben Lösung ließ man allmählich eine Mischung von 230 g konz. Schwefelsäure und 230 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) zufließen. Nach der ersten Zugabe der Säuremischung stieg die Temperatur etwas an, wurde jedoch fernerhin immer auf etwa 0° gehalten. Die Flüssigkeit wurde noch eine Viertelstunde sich selbst überlassen und dann auf 1,5 kg Eis gegossen, wobei sich eine stark gefärbte, harzähnliche Masse ausschied, die im Verlauf von etwa 2 Stunden völlig erstarrte und dann abgesaugt wurde. Sie bildete das Hauptprodukt der Nitrierung.

Das Filtrat war stark gelb gefärbt und schied auf Zusatz von Natronlauge, während die Flüssigkeit noch stark sauer blieb, Krystalle aus, welche fast farblos waren, bei 128° schmolzen und das Nebenprodukt bildeten.

[1]) Monatsh. 33, 203 (1912).

Digitized by Google

Beim Übersättigen mit Alkali wurde nichts mehr niedergeschlagen.

Das Hauptprodukt wurde viermal mit Sodalösung angerieben, wobei es sich ebenso wie die Lösung rot färbte. Aus der roten Sodalösung fielen beim Ansäuern gelbe Flocken aus, deren Menge jedoch zu weiterer Untersuchung und Verarbeitung viel zu gering war. Das Hauptprodukt wurde nun zweimal als Alkohol krystallisiert und erwies sich dann als rein. Die Ausbeute betrug 44 g zweimal krystallisiertes Produkt und außerdem noch 10 g aus den alkoholischen Mutterlaugen.

0,2047 g gaben 0,3645 CO_2 und 0,0743 H_2O.
0,1968 g „ 16,4 ccm Stickgas bei 19° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_7$	Gef.
C	48,64	48,56
H	4,05	4,03
N	9,45	9,36

Die Substanz schmilzt bei 142°, krystallisiert in schwach gelblichen Prismen und zeigt, wie zu erwarten, nicht die geringste Fluorescenz. Sie ist leicht löslich in Tetrachloräthan, Trichloräthan, Pyridin, Aceton, Benzol, Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, schwer dagegen in Schwefelkohlenstoff, Äther und Ligroin. Zu den Löslichkeitsbestimmungen haben wir, um Unterschiede gegenüber dem Nebenprodukt festzustellen, die verschiedenartigsten Lösungsmittel herangezogen.

Die größten Mengen des Nebenprodukts fanden sich in den alkoholischen Mutterlaugen, welche nach dem Abdampfen einen sirupösen Rückstand hinterließen, der beim Anrühren mit Äther, der sehr wenig löste, erstarrte. Die Masse wurde dann mit wenig kaltem Alkohol angerieben, der nach dem Abfiltrieren und Konzentrieren Krystalle vom Schmelzp. 128°, also das Nebenprodukt gab. Dieses Produkt lieferte beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub intensiv die charakteristische grüne Fluorescenz des 2,5-Monoacetdiaminoterephthalsäureesters, enthielt somit noch erhebliche Mengen des Hauptprodukts. Als

Digitized by Google

es nochmals in der gleichen Weise mit kaltem Alkohol behandelt wurde, schmolz es immer noch bei 128°, fluorescierte aber nach der Reduktion viel schwächer. Wiederholte Behandlung mit Alkohol schwächte wohl die Intensität der Fluorescenz, sie konnte aber nicht bis auf Null erniedrigt werden.

0,2078 g gaben 0,3686 CO_2 und 0,0855 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_7$	Gef.
C	48,64	48,38
H	4,05	4,61

Offenbar lag ein isomerer Nitroacetaminoester in noch nicht ganz reinem Zustande vor. Versuche, mit Hilfe anderer Lösungsmittel ihn vollends zu reinigen, hatte keinen Erfolg, da er überall leichter löslich war als das Hauptprodukt.

Da wir in dem Produkt das 3-Nitroderivat vermuteten, und es daher für saurer als das p-Nitroderivat hielten, hofften wir eine Reinigung durch Behandeln mit Alkali, wie es bei der Trennung von o- und p-Nitroacetanilid der Fall ist, erreichen zu können. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz mit eiskalter Kalilauge von verschiedenen Konzentrationen (5, 0,5 und 0,25 prozentig) angerieben und schnell abfiltriert, damit keine Verseifung eintritt. Dann wurde in der Kälte mit konz. Salzsäure angesäuert, die Lösung ausgeäthert und der Äther abgedunstet. Die Fluorescenzprobe mit Zinkstaub und Eisessig zeigte an, daß die Substanz nun allerdings sehr wenig, jedoch immer noch etwas von dem Isomeren enthält. Parallelversuche mit letzterem ergaben, daß dieses in verdünnter Lauge sehr viel weniger löslich ist, aber immerhin reichlich genug, wie übrigens auch in reinem Wasser, um eine deutliche Fluorescenz bei der Reduktion zu entwickeln. Wir haben noch verschiedene Trennungen versucht, aber bis jetzt die Substanz nicht so rein erhalten können, wie es für Fluorescenzuntersuchungen erforderlich ist.

Digitized by Google

2,5-Nitroaminoterephthalsäureester.

Da zu befürchten war, daß bei der Abspaltung des Acetyls aus dem Nitroacetaminoester auf gewöhnlichem Wege mit Lauge oder Säure zugleich auch eine Verseifung der Estergruppen stattfinde, so mußte zu dieser Abspaltung ein Mittel gewählt werden, welches die letzteren nicht angreift. Als sehr geeignet erwies sich methylalkoholische Schwefelsäure.

10 g Nitroacetaminoester werden auf dem Wasserbade und am Rückflußkühler 2 Stunden lang mit einer Mischung von 50 g konz. Schwefelsäure und 100 g Methylalkohol erhitzt. Die Substanz löst sich zunächst auf und nach einiger Zeit beginnt das Spaltungsprodukt auszukrystallisieren, dessen Menge sich noch beim Erkalten wesentlich vermehrt. Saugt man den Krystallbrei ab und krystallisiert denselben aus Alkohol um, so zeigt die schwach gelbe Substanz den Schmelzp. 187°. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Substanz ist schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Alkohol, leicht in Pyridin. Fluorescenz ist keine zu bemerken.

0,2108 g gaben 0,3647 CO_2 und 0,0750 H_2O.
0,1669 g „ 17,45 ccm Stickgas bei 25° und 729 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_6$	Gef.
C	47,24	47,18
H	3,94	3,98
N	11,02	11,17

Die freie 2,5-Nitroaminoterephthalsäure entsteht leicht durch Verseifen mit wäßrigen Alkalien. Die Säure bildet blaßgelbe Krystalle, die keinen Schmelzpunkt zeigen, sondern sich bei etwa 260° zersetzen.

0,2051 g gaben 0,3193 CO_2 und 0,0490 H_2O.
0,1644 g „ 19,0 ccm Stickgas bei 27° und 746 mm Druck.

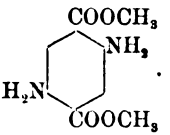
	Ber. für $C_8H_6N_2O_6$	Gef.
C	42,47	42,46
H	2,65	2,68
N	12,39	12,48

Sie ist ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser. Sie läßt sich diazotieren und gibt, mit

Digitized by Google

alkalischem β-Naphthol gekuppelt, einen dunkelvioletten Farbstoff. Beim Stehen scheidet die Diazolösung ein weißes Pulver ab, welches wahrscheinlich eine höchst beständige Diazoverbindung darstellt, denn dieses Pulver kuppelt auch nach langer Zeit immer noch mit β-Naphthol.

2,5-Diaminoterephthalsäuremethylester,



1 g Nitraminoester wurde allmählich in eine Lösung von 4 g Zinnchlorür in 4 g methylalkoholischer Salzsäure eingetragen und die Reaktion durch schwaches Erwärmen zu Ende geführt. Hierauf wurden nochmals 2 g methylalkoholische Salzsäure zugesetzt, wodurch sich farblose Krystalle ausschieden, die wahrscheinlich das Chlorhydrat darstellen, und deren Menge sich beim Abkühlen noch vermehrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gut nachgewaschen, in Wasser aufgeschlemmt und mit Soda versetzt, wobei sie sich in einen orangeroten Körper verwandelten. Dieser Körper ist die gewünschte Substanz in fast völlig reinem Zustande und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol prachtvolle orangerote, lange, nadelförmige Prismen. Die Ausbeute ist gut und beträgt 0,7 g.

0,1975 g gaben 0,3868 CO_2 und 0,0949 H_2O.
0,1382 g „ 16,0 ccm Stickgas bei 25° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$	Gef.
C	53,57	53,42
H	5,36	5,38
N	12,50	12,64

Der 2,5-Diaminoester schmilzt bei 185° und ist schon im festen Zustande durch eine prächtige orangefarbene Fluorescenz ausgezeichnet. Er ist sehr schwer löslich in Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Schwefelkohlenstoff, leichter in Chloroform, Benzol,

Digitized by Google

Essigester, Aceton und Isobutylalkohol, sehr leicht in Pyridin und Eisessig. Die Lösungen zeigen ausgeprägten Fluorescenzwechsel, wie schon im ersten Kapitel dargelegt wurde. Die Lösung in stark verdünntem Alkohol fluoresciert namentlich in der Kälte rot. Die Salze sind weiß und in wäßriger Lösung farblos ohne sichtbare Fluorescenz.

Den *Dibenzoyldiaminoester* erhielten wir durch Auflösen von 0,5 g Diaminoester in 15 g frisch destilliertem Pyridin und Versetzen mit 1 g Benzoylchlorid. Das sich ausscheidende Dibenzoylderivat wird mit Alkohol, um je noch vorhandene unveränderte Substanz herauszulösen, gründlich ausgekocht und aus Pyridin krystallisiert. Die Ausbeute beträgt ohne Berücksichtigung der in den Pyridinmutterlaugen verbleibenden geringen Reste 0,8 g.

0,1706 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 23° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_6$	Gef.
N	6,48	6,51

Das Dibenzoylderivat bildet schwach gefärbte, grünlichgelbe Nadeln, die bei 268° schmelzen und in fast allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Nur in Chloroform und Eisessig ist es leichter löslich. Hinter der Blauscheibe fluoresciert die Substanz stark blaugrün; die Lösungen zeigen eine violette bis blaue Fluorescenz, die kaum wechselt.

Acetylderivate des Diaminoterephthalsäureesters.

Der *Monoacetdiaminoester* wurde aus dem Nitroacetaminoester durch Reduktion gewonnen. 2 g des Nitroesters wurden in 15 ccm Eisessig in der Wärme gelöst und nach Zugabe von noch 10 ccm Wasser durch allmähliches Eintragen von 2,5 g Zinkstaub reduziert, wobei sich bereits etwas von dem neuen Produkt ausschied. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, mit Wasser verdünnt und der Niederschlag abfiltriert. Der Zinkschlamm wurde mit heißem Alkohol mehrfach ausgezogen und aus diesem dann die Substanz umkrystallisiert.

Digitized by Google

0,2192 g gaben 0,4355 CO_2 und 0,1032 H_2O.
0,1738 g „ 27,1 ccm Stickgas bei 24° und 733 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_5$	Gef.
C	54,13	54,18
H	5,26	5,23
N	10,53	10,62

Die Substanz krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzp. 198° und ist leicht löslich in Eisessig und namentlich in Pyridin, schwer löslich in Hexan, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Essigester und Alkohol. Die Fluorescenz der Lösungen wechselt von blau bis grün. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe schwach orangegelb.

Der *Diacetdiaminoester* wurde durch Kochen von 0,8 g Monoacetester mit 5 ccm Essigsäureanhydrid bis zur völligen Auflösung gewonnen. Die Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und das sich ausscheidende Produkt aus Eisessig umkrystallisiert.

0,2054 g gaben 0,4104 CO_2 und 0,0945 H_2O.
0,1807 g gaben 15,2 ccm Stickgas bei 24° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_6$	Gef.
C	54,34	54,49
H	5,19	5,16
N	9,09	9,25

Die erhaltenen Nädelchen sind gelb, aber erheblich blasser als das Monoacetderivat. Sie schmelzen bei 284° und sind in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Die Lösungen fluorescieren violett bis blau; die Nädelchen zeigen hinter der Blauscheibe eine ganz schwache gelbe Fluorescenz.

Der *Benzoylacetdiaminoester* wurde in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid dargestellt. Er bildet hellgelbe Kryställchen, die bei 248° schmelzen und deren Lösungen stark blau fluorescieren. Er ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich; in Chloroform und Pyridin ist er löslicher.

0,1629 g gaben 11,5 ccm Stickgas bei 20° und 727 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O_6$	Gef.
N	7,56	7,71

Digitized by Google

2,5-Oxyaminoterephthalsäureester.

Anhangsweise sei hier noch die Darstellung des 2,5-Oxyaminoesters, von dem im ersten Kapitel die Rede war, kurz beigefügt. Die Substanz wurde aus Nitroterephthalsäureester durch elektrolytische Reduktion seiner schwefelsauren Lösung gewonnen, wobei als Hauptprodukt die freie Oxyaminoterephthalsäure[1]) entstand.

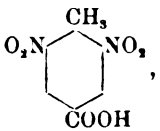
Um zum Ester, der allein für die vorliegende Arbeit Interesse hat, zu gelangen, wurde die erhaltene rohe Säure der Veresterung mit methylalkoholischer Schwefelsäure unterworfen und das veresterte Produkt zur Befreiung von beigemengtem Aminoterephthalsäureester mit Ligroin ausgekocht. Das aus Alkohol umkrystallisierte Produkt schmilzt bei 144°. Es ist frei von Aminoterephthalsäureester, denn beim Durchschütteln seiner ätherischen Lösung mit Natronlauge verschwindet die Fluorescenz des Äthers vollständig, während bei einem Gehalt an dieser Verunreinigung eine violette Fluorescenz auftreten müßte. Das Produkt bildet schöne tiefgelbe Krystalle, die in Hexan, Essigester und Äther sehr schwer, in Aceton, Eisessig, Alkohol und besonders Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Die Fluorescenz der Lösungen zieht sich von blaugrün nach gelbgrün. Die Krystalle fluorescieren hinter der Blauscheibe schwach gelb.

0,1755 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 27° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_5$	Gef.
N	6,22	6,22

III. 2,6-Diaminoterephthalsäuredimethylester.

Als Ausgangsmaterial für diese Substanz diente die 2,6-Dinitrotoluylsäure,



[1]) L. Gattermann, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1851 (1893).

Digitized by Google

welche nach dem Verfahren von Claus und Joachim[1]) hergestellt wurde und frei von irgendwelchen Isomeren ist. Die Reduktion zur Diaminotoluylsäure wurde mit Zinn und konz. Salzsäure vorgenommen.[1]) [2]) Das so erhaltene Produkt zeigt alle die von Claus und Joachim angegebenen Eigenschaften.

Der *2,6-Diamino-p-toluylsäuremethylester*, $C_6H_2(CH_3)$-$(CO_2CH_3)(NH_2)_2$ ist zwar für den präparativen Teil unserer Arbeit bedeutungslos; er hat aber in optischer Hinsicht Interesse, da die beiden zueinander und zum Carboxyl metaständigen Aminogruppen besondere Eigentümlichkeiten der Fluorescenz erwarten lassen und in der Tat auch bewirken. Wir erhielten den Ester durch anderthalbstündiges Kochen von 5 g Diaminotoluylsäure mit 20 g Methylalkohol und 20 g konz. Schwefelsäure. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, die Lösung mit Soda alkalisch gemacht und der ausgefallene Ester nach nochmaliger Behandlung mit Soda aus Alkohol krystallisiert. Die schwach gelblichen Krystalle färben sich beim Trocknen an der Luft bräunlich und zeigen den Schmelzp. 129°. Ausbeute 4 g.

0,1721 g gaben 24,5 ccm Stickgas bei 22° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}N_2O_2$	Gef.
N	15,56	15,68

Der Ester ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Ligroin, Äther und Benzol schwer löslich. Die Lösungen fluorescieren nicht. Der vermutete optische Effekt tritt bei der alkoholischen Lösung klar hervor. Diese Lösung zeigt ebenso wie die anderen keine sichtbare Fluorescenz; wird sie aber mit geringen Mengen einer Mineralsäure versetzt, so fluoresciert sie kräftig violettblau; überschüssige Mineralsäure löscht diese Fluorescenz wieder aus. Dieser Versuch lehrt, daß die zweite, zur ersten metaständige Aminogruppe fluorescenzhemmend

[1]) Diese Annalen **266**, 220 (1891).

[2]) W. Marckwald und M. Busse, diese Annalen **274**, 356 (1893).

Digitized by Google

wirkt, und daß infolgedessen die Ausschaltung derselben durch Bindung von Säure das Hindernis beseitigt und sofort die Fluorescenz hervorruft. Die überschüssige Säure schaltet auch die erste Aminogruppe aus und vernichtet damit wieder die Fluorescenz.

Diacetdiamino-p-toluylsäure. Die Acetylierung der Diaminotoluylsäure wurde in der Weise vorgenommen, daß die Substanz zunächst in Eisessig gelöst und dann erst das Essigsäureanhydrid zugesetzt wurde. Dieser Weg empfahl sich, weil wegen der Schwerlöslichkeit des Acetylderivats die Gefahr bestand, daß dieses schon ausfiel, bevor die Acetylierung vollständig eingetreten war. Die farblosen Nadeln schmelzen erst oberhalb 280° und sind in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0,1767 g gaben 18,5 ccm Stickgas bei 24° und 729 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{14}N_2O_4$	Gef.
N	11,20	11,24

Diacet-2,6-diaminoterephthalsäure.

5 g Diacetdiaminotoluylsäure wurden in Wasser und wenig Soda gelöst. Die Flüssigkeit wurde mit 40 g Bittersalz versetzt und auf dem Wasserbade mit Kaliumpermangant bis zur bleibenden Rotfärbung behandelt. Das Filtrat vom Manganschlamm, der wiederholt mit Wasser ausgekocht wurde, schied beim Ansäuern einen weißen Körper aus, der zwecks Reinigung nochmals in Soda gelöst und mit Säure gefällt wurde. Ausbeute schwankend und nicht gut. Die Substanz ist nach dem Auswaschen rein weiß, färbt sich jedoch beim Trocknen gelblich. Eine weitere Reinigung wurde nicht vorgenommen, da sie in allen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt über 280°. Das Natriumsalz ist durch Verbindungen, welche Na-Ionen liefern, z. B. durch Kochsalz, aussalzbar.

Die Lösungen der Säure in den meisten organischen Solvenzien sind so enorm verdünnt, daß ein Nachweis der Fluorescenz kaum möglich ist. In Alkohol und Eis-

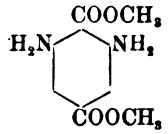
Digitized by Google

essig ist die Löslichkeit größer, und hier besteht kräftige violette Fluorescenz.

0,1832 g gaben 17,3 ccm Stickgas bei 28° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O_6$	Gef.
N	10,00	10,08

2,6-Diaminoterephthalsäuredimethylester,



Die Abspaltung der beiden Acetylreste aus der Diacetdiaminosäure und die Veresterung der entstehenden Diaminosäure wurden in einer einzigen Operation vorgenommen. Die Diacetaminosäure wurde einige Stunden lang mit methylalkoholischer Salzsäure gekocht, das Produkt mit Soda behandelt und aus Alkohol krystallisiert. Die Umsetzung verläuft ganz glatt.

0,1953 g gaben 0,3831 CO_2 und 0,0958 H_2O.

0,1645 g „ 18,9 ccm Stickgas bei 24° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_4$	Gef.
C	53,57	53,50
H	5,36	5,49
N	12,50	12,57

Der 2,6-Diaminoterephthalsäureester bildet gelbe Krystalle, die bei 162° schmelzen und in Aceton und Pyridin leicht, in Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol schwieriger, in Ligroin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich sind. Die Lösungen fluorescieren intensiv violett bis grün. Die Substanz löst sich in stark verdünnter Salzsäure gelblich mit blauer Fluorescenz, in konzentrierter farblos ohne Fluorescenz; in rein wäßriger Lösung fluoresciert sie grün, und daher zeigt das Verhalten gegen die Salzsäure den Einfluß der stufenweisen Ausschaltung der beiden auxochromen Aminogruppen an. Die feste Substanz fluoresciert hinter der Blauscheibe gelb mit ziemlich kräftiger Intensität, aber noch lange nicht in der gleichen Pracht wie das 2,5-Isomere.

Digitized by Google

Das *Diacetylderivat* des 2,6-Diaminoesters entsteht sehr leicht beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid. Es ist farblos mit einem Stich ins Gelbliche, schmilzt bei 204°, ist in Pyridin und Chloroform leicht, in den anderen Solvenzien schwerer löslich. Die Fluorescenz der Lösungen wechselt schwach von violett bis blau. Der feste Körper fluoresciert hinter der Blauscheibe schwach blau.

0,1705 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei 24° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2O_6$	Gef.
N	9,09	9,24

Das *Dibenzoylderivat* bildet sich glatt in Pyridin mit Benzoylchlorid. Die fast farblosen Krystalle schmelzen bei 248° und sind in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, in heißem Pyridin etwas leichter löslich. Die Lösungen fluorescieren violett, die Krystalle hinter der Blauscheibe grünlichweiß.[1])

0,1806 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 21° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{20}N_2O_6$	Gef.
N	6,48	6,60

IV. Derivate des Aminoterephthalsäuredimethylesters.

Die Aminogruppe des Aminoterephthalsäuredimethylesters zeigt gewisse Reaktionsstörungen, und da wir vermuteten, daß dieselben mit der auxochromen Tätigkeit im Zusammenhang seien, haben wir verschiedene Versuche nach dieser Richtung hin gemacht. Wir sind bis jetzt noch zu keinem sicheren Urteil gekommen und begnügen uns daher mit einer kurzen Beschreibung der dargestellten Substanzen, die insofern weiteres Interesse bieten, als sie für die Fluorescenzforschung einige nicht unwichtige Beiträge liefern. Störungen anderer Art treten beim Dimethylaminoterephthalsäureester auf; von diesen wird noch ausführlicher die Rede sein.

[1]) Beim Vergleich mit anderen fluorescierenden Substanzen erscheint diese Fluorescenz infolge Kontrastwirkung bald mehr blau, bald mehr grün und sogar etwas gelblich.

Digitized by Google

Der Ester reagiert nicht, auch bei längerem Erhitzen nicht, mit Benzaldehyd. Auch mit Phenylsenföl ist eine Reaktionsstörung bemerkbar, denn der zu erwartende Thioharnstoff bildet sich nur sehr träge. Die Diazotierung hingegen vollzieht sich leicht, und die Diazoverbindung kuppelt unschwer mit β-Naphthol. Die Alkylierung mit Jodmethyl bietet gewisse Schwierigkeiten: doch gelingt sie leicht mit Dimethylsulfat.

Thiocarbaniliddicarbonsäuredimethylester, $C_6H_5NHCSNH\text{-}C_6H_3(CO_2CH_3)_2$. Die Mischung von Aminoterephthalsäureester und Phenylsenföl ergab selbst nach fünfstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad keine sichtbare Reaktion und wurde daher auf dem Drahtnetz etwas stärker erhitzt. Wohl trat nun eine Reaktion ein, aber nach einiger Zeit verharzte das ganze Produkt. Durch Anwendung eines großen Überschusses von Phenylsenföl und Abkürzung der Erhitzungsdauer konnte der Verharzung entgegengewirkt werden. 3 g Aminoester und 8 g Senföl wurden etwa $^3/_4$ Stunden lang bis zur beginnenden Bräunung zu schwachem Sieden erwärmt. Die Flüssigkeit wurde mit Alkohol verdünnt und heiß abgesaugt, wobei nur äußerst wenig auf dem Filter zurückblieb. Das Filtrat schied beim Erkalten ein braunes Öl ab, das beim Anreiben mit Äther erstarrte. Das weiße Pulver wurde aus viel Alkohol und dann noch aus Aceton umkrystallisiert.

Das Produkt bildet farblose Nadeln, welche bei 211° schmelzen und in Alkohol und Äther schwer, dagegen in Benzol und heißem Aceton leicht löslich sind. Die Lösungen zeigen keine sichtbare Fluorescenz; diese wird also durch den Eintritt der Gruppe $CSNHC_6H_5$ verhindert.

0,2305 g gaben 0,1585 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{16}N_2O_4S$	Gef.
S	9,25	9,44

β-Naphtholazoterephthalsäureester, $HOC_{10}H_6\text{—}N{=}N\text{—}C_6H_3(CO_2CH_3)_2$. 2 g Aminoester wurden in 6 g konz. Salzsäure gelöst, mit der gleichen Menge Wasser ver-

Digitized by Google

dünnt und mit einer Lösung von 0.8 g Natriumnitrit bei etwa 0° diazotiert. Die Flüssigkeit schied beim Eingießen in eine alkalische Lösung von 2 g β-Naphthol sofort einen Farbstoff aus, der aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Er bildet verfilzte ziegelrote Nädelchen, die sich beim Erhitzen zersetzen und in den Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. Er fluoresciert nicht.

0.1741 g gaben 12.5 ccm Stickgas bei 23° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_5$	Gef.
N	7.69	7.80

Dimethylaminoterephthalsäureester.[1])

Nach verschiedenen Vorversuchen führten wir die Methylierung des Aminoesters in folgender Weise aus: 20 g des Esters wurden mit 40 g zuvor gereinigtem Dimethylsulfat 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ester, welcher anfangs das Dimethylsulfat aufgesogen hatte, sank allmählich zusammen und schmolz schließlich. Beim Erkalten schied sich ein weißer Krystallbrei aus. Die ganze Masse wurde mit Wasser versetzt, mit Soda alkalisch gemacht und zur Zerstörung des noch vorhandenen Dimethylsulfats auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt. Das ölige Produkt erstarrte nach dem Abkühlen und Reiben. Es besteht im wesentlichen aus dem Mono- und Dimethylderivat, und diese beiden Stoffe können auf Grund der Tatsache, daß merkwürdigerweise das Dimethylderivat mit salpetriger Säure *nicht* reagiert, leicht getrennt werden. Man löst das Produkt in 400 g etwa 15 prozentiger Salzsäure und gibt zu der filtrierten, auf etwa 0° abgekühlten Flüssigkeit eine konz. Lösung von überschüssigem Natriumnitrit. Die Flüssigkeit nimmt

[1]) Wegscheider und Black schreiben, daß sie Dimethylaminoterephthalsäure aus Aminoterephthalsäure mittelst Dimethylsulfat und Bariumcarbonat dargestellt haben, machen aber keine weiteren Angaben. Monatsh. **33**, 210 (1912).

Digitized by Google

ein milchiges Aussehen an und scheidet Öltröpfchen ab, die beim Rühren bald erstarren und nach mehrstündigem Stehen abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure nachgewaschen werden.

Der *Nitrosomonomethylaminoterephthalsäureester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2.N(CH_3)NO$, den man auf diese Weise erhält, bildet farblose, lange, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 80°. Er fluoresciert nicht, wird aber beim Umkrystallisieren, z. B. aus Ligroin unter Zusatz von Benzol, blau fluorescierend; ein Zeichen beginnender Zersetzung. Wir reinigten ihn daher durch Auflösen in kaltem Alkohol und Ausspritzen mit Wasser. Die gereinigte Substanz zeigt weder in festem Zustande noch in Lösung Fluorescenz.

0,1493 g gaben 14,7 ccm Stickgas bei 16° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O_5$	Gef.
N	11,16	11,26

Den *Monomethylaminoterephthalsäureester*, $C_6H_3(CO_2CH_3)_2.NH(CH_3)$, erhält man am einfachsten, wenn man die Nitrosoverbindung mit Zinnchlorür und methylalkoholischer Salzsäure reduziert. Das sich abscheidende Salz wird mit Soda behandelt und die freie Base aus Alkohol krystallisiert. Wir fanden den Schmelzpunkt zu 93°; Wegscheider und Huppert[1]) geben ihn zu 89—90° an. Ausbeute aus 20 g Aminoester etwa 5 g.

	Ber. für $C_{11}H_{13}O_4N$	Gef.
N	6,30	6,40

Der *Dimethylaminoterephthalsäureester* ist in dem salzsauren Filtrat vom oben beschriebenen Nitrosomonomethylderivat enthalten. Wir ätherten zwecks völliger Entfernung des Nitrosoderivats dieses Filtrat wiederholt aus, bliesen aus der Flüssigkeit mittelst Luft den Äther aus und fällten unter Kühlung den Dimethylaminoester mit Natronlauge. Das ölig sich ausscheidende, beim

[1]) Monatsh. **33**, 227 (1912). Sie gewannen die Monomethylaminosäure aus Aminoester durch Acetylierung, Behandlung mit Jodmethyl, Entacetylierung und Verseifung.

Digitized by Google

Reiben rasch erstarrende Produkt schmolz bei 70°, nach dem Umkrystallisieren bei etwa 70,5°. Wegscheider und Black[1]) haben die Substanz durch Verestern der freien Säure hergestellt und einen bei 66—68° schmelzenden Körper erhalten. Wir bekamen aus 20 g Aminoester 12 g Dimethylderivat.

0,1493 g gaben 8.0 ccm Stickgas bei 17° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{15}NO_4$	Gef.
N	5.97	6,10

Die Substanz krystallisiert leicht in großen blaßgelben Tafeln, die hinter der Blauscheibe kräftig gelb fluorescieren. Sie ist in den meisten Lösungsmitteln leicht, in Hexan und Äther schwerer löslich: wie schon im I. Kapitel betont, fluorescieren die meisten Lösungen nicht. Sie löst sich in verdünnten Säuren farblos und ohne Fluorescenz.

Der Dimethylaminoterephthalsäureester ist trotz seiner allerdings nur formalen Ähnlichkeit mit Dimethylanilin sehr viel weniger reaktionsfähig als dieses. Er liefert, wie schon angegeben, kein Nitrosoderivat und scheint auch nicht mit Diazoverbindungen zu kuppeln. Während der Ausführung unserer Untersuchungen veröffentlichte Houben[2]) eine Arbeit über den Dimethylanthranilsäureester, in welcher er ganz analoge Störungen konstatierte. Wir können demnach schließen, daß an der Reaktionsstörung im wesentlichen nur die zu $N(CH_3)_2$ ortho- und weniger die metaständige CO_2CH_3-Gruppe beteiligt ist.

Die Schutzwirkung, welche von dieser Gruppe ausgeht, offenbart sich namentlich auch bei der Nitrierung. Versuche, den Dimethylaminoester in Schwefelsäure- oder Essigsäureanhydridlösung mit Salpetersäure (1,52) unter Kühlung oder selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu nitrieren, schlugen gänzlich fehl und lieferten das Aus-

[1]) Monatsh. **33**, 213 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3188 (1909).

Digitized by Google

gangsmaterial zurück. Sogar das Eintragen in gekühlte, rauchende Salpetersäure vertrug der Ester, ohne sich zu verseifen oder gar zu nitrieren. Erst durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade trat Nitrierung ein. Das Produkt war in Soda unlöslich und die Estergruppen somit nicht angegriffen. Das farblose Produkt schmolz nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol bei 130° und entstand in sehr guter Ausbeute. Es ist leicht löslich in Eisessig, weniger leicht in Benzol und Alkohol, schwer in Ligroin und Äther. Die Analyse spricht für ein Trinitroderivat des Monomethylaminoesters; hiernach wäre also ein Methyl abgespalten und durch eine Nitrogruppe ersetzt worden. Das Produkt, das nicht weiter untersucht wurde, hätte dann die Formel $C_6H(COOCH_3)_2$-$(NO_2)_2.N(CH_3)NO_2$.

0,1491 g gaben 21,0 ccm Stickgas bei 21° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{10}N_4O_{10}$	Gef.
N	15,64	15,66

Über Oxoniumverbindungen;

von *W. Borsche.*

[Erste Abhandlung.]

Über tricyclische Benzopyryliumverbindungen;

von *W. Borsche* und *A. Geyer.*

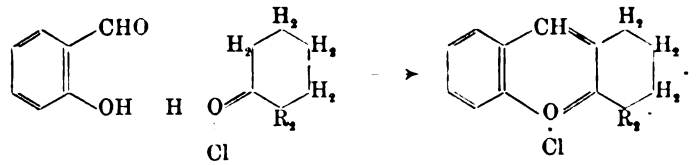
[Mitteilung aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 8. August 1912.)

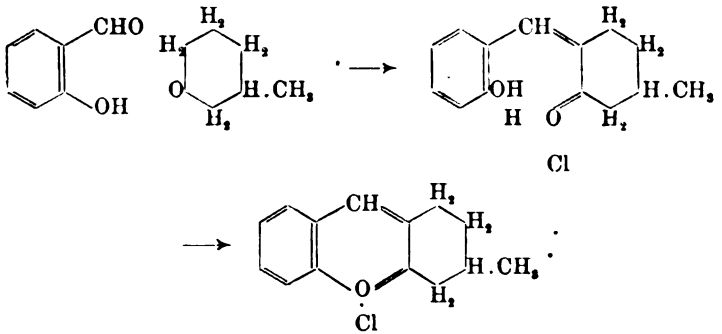
Tricyclische Benzopyryliumverbindungen können in Form ihrer Chloride aus o-hydroxylierten Benzaldehyden und cyclischen Ketonen, die zur Kondensation mit Aldehyden befähigt sind, in *einer* Operation gewonnen werden,

Digitized by Google

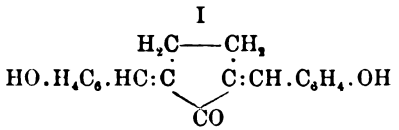
wenn man Salzsäuregas als kondensierendes Agens anwendet:



Man kann aber die Reaktion auch in *zwei* Phasen zerlegen, indem man die beiden Komponenten zunächst in alkalischer Lösung zu einem ungesättigten Oxyketon vereinigt und diesem dann durch gasförmige Salzsäure nochmals Wasser entzieht:



Über die Kondensation cyclischer Ketone mit o-hydroxylierten Benzaldehyden durch Alkali lag, als wir unsere Untersuchung begannen, in der Literatur nur eine Angabe vor, nach der Salicylaldehyd bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge mit R-Pentanon *Disalicylal-R-pentanon* (I) ergab.[1])

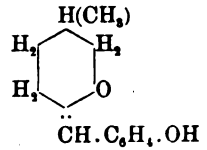


Schon vorher, im Frühjahr 1902, hatte der eine von uns mit Hrn. A. Pannenborg zusammen auf ähnliche Weise *4-Salicylal-methyl-R-hexan-3-on* (II) und *1,3-Dimethyl-6-*

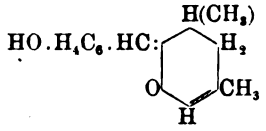
[1]) Mentzel, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1502 (1903).

Digitized by Google

II

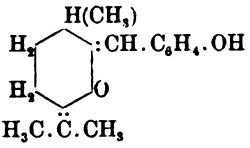


III

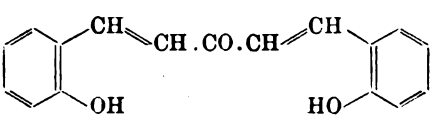


salicylal-Δ^3-R-hexen-5-on (III) gewonnen und festgestellt, daß *d-Campher* und *l-Menthon* unter denselben Bedingungen unverändert bleiben. Bei der Wiederholung und Ergänzung dieser früheren Versuche fanden wir jetzt, daß auch *Pulegon* sich anormal verhält: es gab kein Salicylalpulegon (IV), sondern zerfiel in m-Methyl-R-hexanon und

IV



V



Aceton, welch letzteres dann als das reaktionsfähigere mit dem gesamten vorhandenen Aldehyd zu Disalicylalaceton (V) zusammentrat.[1])

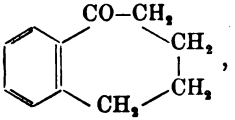
R-Hexanon, *p-Methyl-R-hexanon* und *R-Heptanon* reihten sich dem R-Pentanon an und lieferten auch mit der äquivalenten Menge Salicylaldehyd ausschließlich *Disalicylalverbindungen* (VI—VIII), Suberon jedoch, wie nach der Wallachschen Regel[2]) vorauszusehen war,

---

[1]) Über eine analoge Reaktion bei der Einwirkung alkalischer Isatinsäurelösung auf Pulegon siehe Borsche und Rottsieper, diese Annalen **377**, 120 (1910).

[2]) Nachrichten der kgl. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen **1907**, 41; diese Annalen **353**, 331 (1907).

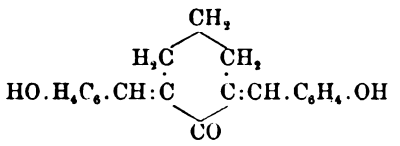
Dagegen vereinigt sich *Benzosuberenon*,



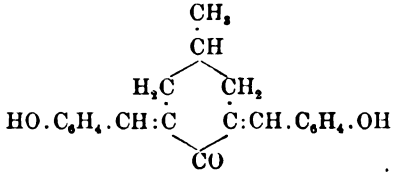
mit aromatischen Aldehyden auffallend leicht zu später zu beschreibenden Kondensationsprodukten.

Digitized by Google

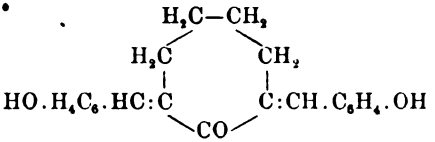
VI



VII



VIII



sehr viel weniger glatt wie die beiden Ketone der R-Hexanreihe.

Auch die Isolierung des *Disalicylal-R-hexanons* und des *Disalicylal-p-methyl-R-hexanons* bereitete uns zunächst einige Schwierigkeiten, aber aus anderen Gründen: diese Verbindungen gehen nämlich mit überraschender Leichtigkeit in eigentümliche pentacyclische Anhydride („*Dibenzospiropyrane*") über, auf die wir nachher noch ausführlicher zurückkommen werden.

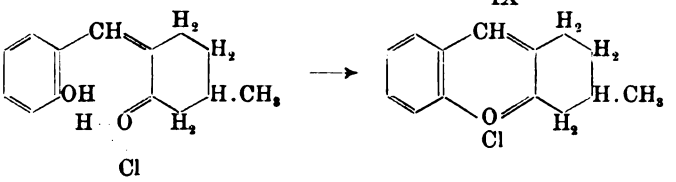
Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die primären Kondensationsprodukte aus o-hydroxylierten Benzaldehyden und cyclischen Ketonen waren nach den zahlreichen Untersuchungen, die über verwandte Reaktionen in den letzten Jahren namentlich von Bülow, Decker, Perkin und ihren Mitarbeitern veröffentlicht worden sind[1]), nicht die freien Benzopyranole zu erwarten, sondern Verbindungen derselben mit dem Kondensationsmittel, die jetzt

[1]) Eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur findet sich bei R. Schmidt: „Über Benzopyrylium- und Chinolinbasen aus hydroaromatischen 1,3-Diketonen", Diss. Göttingen 1911.

Digitized by Google

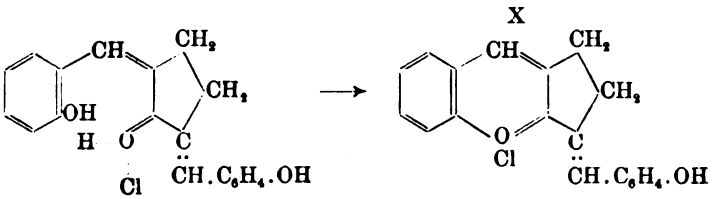
wohl allgemein als Salze des O^{IV} betrachtet werden. In der Tat haben wir, außer aus Disalicylalsuberon, aus allen von uns daraufhin untersuchten o-Oxybenzalketonen derartige Oxoniumchloride darstellen und zur Analyse bringen können. Wir nennen sie im Anschluß an eine von Fosse[1]) und später von Decker[2]) gebrauchte Bezeichnungsweise *Benzopyrylium-* bzw. *Tetrahydroxanthyliumchloride* und formulieren z. B. den *Übergang des o-Oxybenzal-m-methyl-R-hexanons in 3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* (IX) folgendermaßen:

IX



Ganz ebenso liefert Disalicylal-R-pentanon *ac-1-Salicylal-α,β-trimethylenbenzopyryliumchlorid* (X)[3]), Disalicylal-R-

X



hexanon *4-Salicylal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* usw.

Wie wir schon am Anfang dieser Abhandlung erwähnten, haben wir alle diese Verbindungen, mit Ausnahme des 3-Methyltetrahydroxanthyliumchlorids, auch über die Salicylalketone hinweg *direkt aus den Komponenten* erhalten, indem wir von vornherein Salzsäuregas als kondensierendes Agens anwandten, und zwar auch dann, wenn wir nicht 2, sondern nur 1 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. Keton zusammenbrachten. Das war uns zunächst

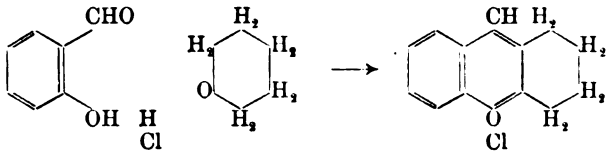
[1]) Zentralbl. 1908, I, 647

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2495 (1905).

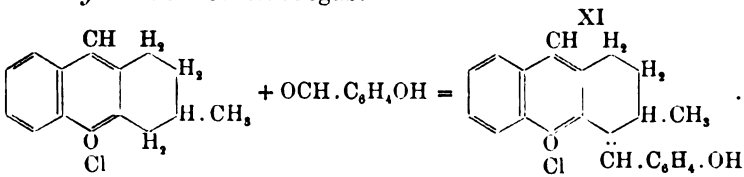
[3]) Über die angewandte Bezeichnungsweise siehe diese Annalen 377, 71 ff. (1910).

Digitized by Google

sehr überraschend; denn nach den bisherigen Anschauungen ist in organischen Verbindungen, die aus C, H und O bestehen, Methylen zur Kondensation mit Aldehyden nur befähigt, wenn es einem Carbonyl benachbart ist. Nun ist aber in den Benzopyryliumchloriden, die aus äquimolekularen Mengen Salicylaldehyd und Keton durch Salzsäuregas hervorgehen, kein Carbonyl mehr vorhanden:



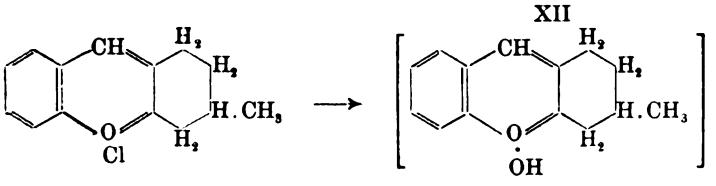
Die Reaktion hätte also eigentlich, selbst wenn noch freier Aldehyd vorhanden war, auf dieser Stufe stehen bleiben müssen. Daß sich aus dem Mono- zunächst Disalicylalketon gebildet hatte wie in alkalischer Lösung, und erst dieses in das Pyryliumchlorid umgewandelt worden war, schien ausgeschlossen; denn Salicylal-m-methylhexanon gibt mit Salzsäuregas *momentan* das Pyryliumchlorid, während die Vereinigung von 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Keton zu Salicylalbenzopyryliumchloriden zu ihrer Vollendung Stunden und Tage erfordert. So wurden wir zu der Annahme geführt, daß die aus äquimolekularen Mengen der Komponenten hervorgegangenen, fertigen Pyryliumchloride imstande seien, noch einmal mit einem Aldehydmolekül zu reagieren. Und das erwies sich als richtig: *3-Methyl-salicylal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid* (XI) läßt sich nicht nur aus Salicylaldehyd und m-Methylhexanon gewinnen, sondern auch *aus 3-Methyltetrahydroxanthyliumchlorid und Salicylaldehyd* durch Salzsäuregas:



Digitized by Google

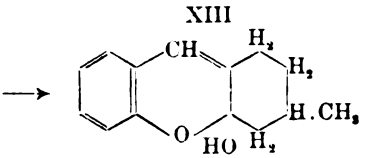
Daraus geht hervor, daß in den Pyryliumsalzen Methylen, das an dem mit dem O^{IV} verbundenen Kohlenstoffatom haftet, in ähnlicher Weise aktiviert wird, wie in den entsprechend gebauten N-Verbindungen, den a-alkylierten Pyridinen usw. Wir sind zurzeit mit der experimentellen Prüfung der mannigfachen Folgerungen beschäftigt, die sich aus dieser Beobachtung ergeben, und hoffen bald weiteres darüber mitteilen zu können.

Unter den Pyryliumchloriden, über die wir in dieser Veröffentlichung berichten, nimmt das *3-Methyltetrahydroxanthyliumchlorid* als Derivat eines Monosalicylalketons eine Sonderstellung ein, die schon in seinen äußeren Eigenschaften zutage tritt: es ist von den bisher von uns untersuchten Verbindungen der Gruppe die einzige, die wir nicht in fester Form isolieren konnten. Dagegen sind die aus den Disalicylalketonen hervorgehenden *Salicylal-α,β-polymethylenbenzopyryliumchloride* durchweg äußerst krystallisationsfähige Körper, die sich in Eisessig-Salzsäure mit intensiver Farbe lösen und sich unverändert daraus umkrystallisieren lassen. Sie enthalten auch nach längerem Verweilen im evakuierten Exsiccator noch anderthalb Moleküle Krystallwasser, die beim Zusammentreffen mit Eisenchlorid durch ein Molekül davon unter Bildung ebenfalls prächtig krystallisierender Doppelsalze ersetzt werden. Durch Wasser werden sie zu chlorfreien Verbindungen hydrolysiert, die schon durch ihre Farblosigkeit anzeigen, daß sie *nicht als die den Chloriden entsprechenden Benzopyryliumhydroxyde* (XII), sondern als die mit ihnen isomeren „Pseudobasen" vom Carbinoltypus, als *Benzopyranole* (XIII) zu betrachten sind:



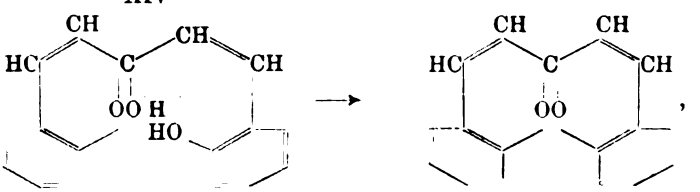
Digitized by Google

XIII



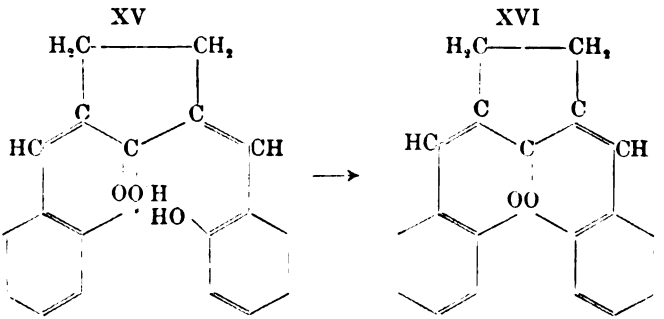
Einheitlich und unverändert haben wir jedoch ein solches Benzopyranol nur bei der Hydrolyse des Methyltetrahydroxanthyliumchlorids erhalten. Die Benzopyranole aus den Salicylalbenzopyryliumchloriden verlieren, ähnlich wie das *α*-o-Oxystyrylbenzopyranol von Decker und Felser (XIV)[1])

XIV



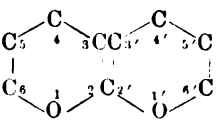
sogleich ein Molekül Wasser und verwandeln sich in pentacyclische Anhydride, *3,3'-Äthylen-* und *3,3'-Trimethylendibenzospiropyrane*[2]) (XVI bzw. XVIII)

XV XVI



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2997 (1908).

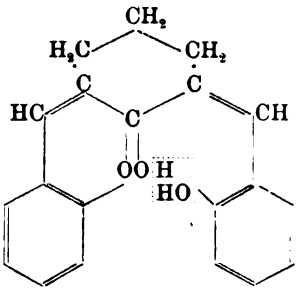
[2]) *Spiropyran*: (Decker und Felser, a. a. O.)



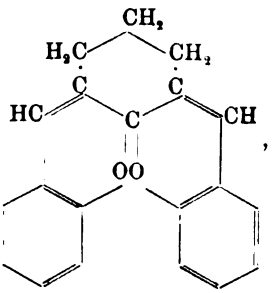
Eine andere Interpretation des Vorganges gibt K. v. Martius,

Digitized by Google

XVII

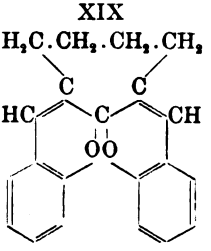


XVIII



deren Bildungsbedingungen und Eigenschaften zusammen mit denen des entsprechenden Suberonderivates, des *3,3'-Tetramethylendibenzospiropyraus* (XIX)

XIX



sehr deutlich, wenn auch einstweilen noch nicht vollkommen deutbar auf den engen Zusammenhang hinweisen, der zwischen der Gliederzahl eines isocyclischen Ringsystems und dem chemischen Verhalten seiner Abkömmlinge besteht. Wir beobachteten nämlich folgendes:

Disalicylal-R-pentanon, $C_{19}H_{16}O_3$, wird durch Kochen mit verdünntem Alkohol nicht merklich verändert. Es gibt in Eisessig mit Salzsäuregas ein Benzopyryliumchlorid, $2C_{19}H_{15}O_2Cl, 3H_2O$, dieses bei der Hydrolyse ein Gemisch von Benzopyranol (XV) und Spiropyran, $C_{19}H_{14}O_2$, (XVI). Das Spiropyran wird durch Eisessig-Salzsäure in das Benzopyryliumchlorid zurückverwandelt, durch warmes

---

der bei seinem „Vergleichenden Versuchen über die Kondensationsfähigkeit cyclischer Ketone" (Diss. Göttingen 1908) zuerst derartige Verbindungen erhalten hat.

Digitized by Google

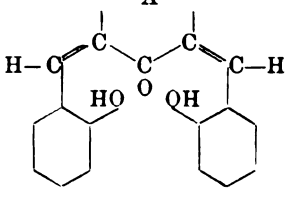
alkoholisches Alkali ziemlich glatt zu Disalicylal-R-pentanon aufgespalten.

Disalicylal-R-hexanon, $C_{20}H_{18}O_3$, wird durch Kochen mit verdünntem Alkohol schnell und vollständig zum Spiropyran, $C_{20}H_{16}O_2$, anhydrisiert. Es gibt in Eisessig mit Salzsäuregas ein Benzopyryliumchlorid, $2C_{20}H_{17}O_2Cl$, $3H_2O$, dieses bei der Hydrolyse *quantitativ* das Spiropyran $C_{20}H_{16}O_2$ (XVIII). Das Spiropyran wird durch Eisessig-Salzsäure in das Benzopyryliumchlorid zurückverwandelt, durch alkoholisches Alkali auch in der Wärme nur langsam und unvollkommen zu Disalicylal-R-hexanon aufgespalten.

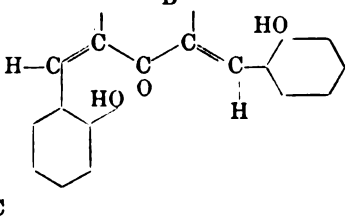
Disalicylal-R-heptanon, $C_{21}H_{20}O_3$, wird durch mehrstündiges Kochen mit verdünntem Alkohol nicht verändert. R-Heptanon und Salicylaldehyd geben mit Salzsäuregas *kein beständiges Benzopyryliumchlorid*, sondern sogleich das Spiropyran, $C_{21}H_{18}O_2$. Das Spiropyran wird weder durch Eisessig-Salzsäure in das zugehörige Benzopyryliumchlorid verwandelt, noch durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali aufgespalten.

Am nächsten liegt es natürlich, das verschiedene Verhalten der drei Disalicylalketone auf Unterschiede im räumlichen Aufbau ihrer Moleküle zurückzuführen. Nimmt man an, daß bei allen dreien die Ringkohlenstoffatome in einer Ebene liegen, und ferner, daß von den möglichen raumisomeren Diäthylenen A, B und C

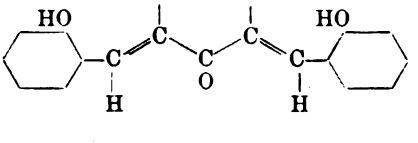
A



B



C



Digitized by Google

dasjenige (A) entsteht, dessen Konfiguration der Spiropyranbildung am günstigsten ist, so sind die Hydroxylgruppen, wenn die Ebenen der Äthylenbindungen in jedem Fall durch den Mittelpunkt des alicyclischen Ringes gehen, im Disalicylal-R-pentanon am weitesten entfernt vom Carbonyl, im Disalicylal-R-heptanon am wenigsten, was mit der im allgemeinen vom Fünfring zum Siebenring zunehmenden Neigung, Spiropyrane zu bilden, und mit der Zunahme ihrer Beständigkeit gut übereinstimmt. Unklar bleibt dabei freilich, weshalb Disalicylal-R-heptanon beim Kochen mit Alkohol nicht Wasser verliert; denn wenn es dem Disalicylal-R-hexanon in jeder Beziehung homolog wäre, müßte es sich noch leichter anhydrisieren wie dieses. Besitzt es vielleicht infolge der räumlichen Verhältnisse in seinem Molekül die Konfiguration B oder C und ist deshalb überhaupt nicht fähig, in das Spiropyran überzugehen? Wir haben auf die experimentelle Beantwortung dieser Frage wegen der Schwierigkeiten, die der Beschaffung einer etwas größeren Menge von Disalicylalsuberon entgegenstehen, vorläufig leider verzichten müssen, und uns statt dessen einer anderen Gruppe von Körpern zugewandt, auf die wir durch unsere Studien über die Anhydrisierung der Disalicylalketone hingewiesen wurden, nämlich den — im Gegensatz zu den Benzopyranolen bzw. Spiropyranen — nichtbasischen Anhydriden von aliphatischen und alicyclischen Mono-o-oxybenzol- und -benzylketonen. Über diese und über bz-hydroxylierte tricyclische Benzopyryliumverbindungen hoffen wir demnächst eingehender berichten zu können.

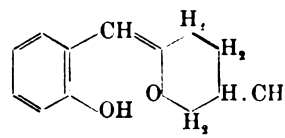
Digitized by Google

Experimentelles.

I. o-Oxybenzalverbindungen aus Salicylaldehyd und alicyclischen Ketonen.

a) Verbindungen aus einem Molekül Keton und einem Molekül Salicylaldehyd.

1. *4-Salicylal-1-methyl-R-hexan-3-on.*



122 g Salicylaldehyd und 112 g Methyl-R-hexan-3-on (aus Pulegon) werden in 900 ccm Alkohol gelöst. Dazu fügt man 120 g Ätznatron in 600 ccm Wasser und überläßt das Gemisch, das sich schnell dunkelrot färbt, etwa eine Woche sich selbst. Dann verdünnt man mit 5 Liter Wasser, neutralisiert den Überschuß an Alkali durch Essigsäure und fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd. Das rohe Salicylal-m-methylhexanon scheidet sich dabei in dunkelgelben Flocken ab. Es wird durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Methylalkohol von etwas beigemengter Disalicylalverbindungen befreit[1]) und bildet dann gelbe Nadeln vom Schmelzp. 153°. Die Ausbeute daran beträgt 60—70 g.

0,1968 g gaben 0,5600 CO_2 und 0,1292 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2$	Gef.
C	77,73	77,62
H	7,46	7,35

Salicylal-m-methyl-R-hexanon löst sich spielend leicht in Aceton und Chloroform, leicht in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Äther und Benzol. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färbt es sich orangerot, mit Natronlauge gibt es ein feurig rotes, in reinem Wasser leicht lösliches Natriumsalz.

[1]) Diese verwandelt sich dabei in das Anhydrid, *as-Methyl-3,3'-trimethylendibenzospiropyran* (s. unten).

Digitized by Google

2. *1,3-Dimethyl-6-salicylal-Δ^3-R-hexen-5-on*, $C_{15}H_{16}O_2$ (II).

Die Verbindung entsteht in guter Ausbeute, wenn man 1,3-Dimethyl-Δ^3-R-hexen-5-on unter denselben Bedingungen wie m-Methylhexanon mit Salicylaldehyd zusammenbringt. Sie krystallisiert aus Methylalkohol in dunkelgelben rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 179°.

0,1168 g gaben 0,3390 CO_2 und 0,0750 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2$	Gef.
C	78,90	79,15
H	7,07	7,18

3. *Salicylaldehyd und Pulegon.*

30 g Pulegon, gelöst in 225 ccm Alkohol, wurden mit 25 g Salicylaldehyd und 150 ccm 20 prozentiger Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit begann das Gemisch reichlich dunkelrote, cantharidenglänzende Nadeln abzuscheiden. Als sie sich nicht mehr vermehrten, wurden sie abfiltriert — aus dem Filtrat ließ sich nichts Brauchbares weiter isolieren — und in Wasser gelöst mit Kohlendioxyd behandelt. Dabei erhielten wir eine rötlichgelbe Fällung, die sich nur schwer unverändert umkrystallisieren ließ und bei der Analyse sehr wenig befriedigende Ergebnisse lieferte. Wir untersuchten daher zunächst das durch Auswaschen mit Alkohol und Äther gereinigte Natriumsalz; seine Zusammensetzung entsprach aber gleichfalls nicht der Formel des erwarteten Salicylalpulegonnatriums ($C_{17}H_{19}O_2Na$), sie deutete vielmehr auf einen Körper $C_{17}H_{26}O_{10}Na_2$, d. h. auf die zuerst von v. Fabinyi[1]) beschriebene *Dinatriumverbindung des Disalicylalacetons*, die mit $7H_2O$ krystallisiert:

0,1480 g gaben 0,2548 CO_2 und 0,0803 H_2O.
0,2252 g „ 0,3882 CO_2 „ 0,1202 H_2O.
0,1800 g „ 0,0592 SO_4Na_4.
0,2000 g „ 0,0654 SO_4Na_2.

[1]) Zentralbl. **1900**, II, 302.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{17}H_{19}O_2Na$	Ber. für $C_{17}H_{28}O_{10}Na_2$	Gef.	
C	73,34	46,76	46,95	47,01
H	6,89	6,01	6,07	5,96
Na	8,27	10,57	10,65	10,59

Die rötlichgelbe Substanz, die aus den Lösungen dieser Dinatriumverbindung durch CO_2 zunächst gefällt wird, enthält noch ziemlich viel Natrium, etwa so viel, wie sich für das Mononatriumsalz des Disalicylalacetons berechnen würde. Fährt man mit dem Durchleiten des Kohlendioxyds fort, bis der Niederschlag rein gelb geworden ist und seine Farbe nicht weiter ändert, so resultiert schließlich ein Produkt, das sorgfältig mit Wasser ausgewaschen beim Abrauchen mit Schwefelsäure keinen wägbaren Rückstand mehr hinterläßt. Es wurde nach eintägigem Verweilen im evakuierten Exsiccator analysiert und erwies sich als *Monohydrat des Disalicylalacetons.*

0,2136 g gaben 0,5608 CO_2 und 0,1091 H_2O.
0,1300 g „ 0,3408 CO_2 „ 0,0681 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_5.H_2O$	Gef.	
C	71,82	71,60	71,49
H	5,62	5,71	5,89

Decker und v. Fellenberg trockneten das Keton vor der Verbrennung bei 100° und hatten es dann nach den Ergebnissen ihrer Analysen in wasserfreier Form in Händen.[1])

b) Verbindungen aus 1 Mol. Keton und 2 Mol. Salicylaldehyd.

1. *Disalicylal-R-pentanon,*

$OH.C_6H_4.CH:C_5H_4O:CH.C_6H_4.OH$ (I).

Zur Darstellung des Disalicylal-R-pentanons[2]) ließen wir 13 g Salicylaldehyd bei Zimmertemperatur 2 Tage lang auf eine Lösung von 4,1 g R-Pentanon in 350 ccm 10 pro-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2999 (1909).
[2]) Vgl. dazu Mentzel, a. a. O.

Digitized by Google

zentiger Natronlauge einwirken und zerlegten die wäßrige Lösung des ausgeschiedenen Dinatriumsalzes durch CO_2. Dabei fällt zunächst die orangerote Mononatriumverbindung aus, die allmählich in das reingelbe freie Phenol übergeht. Wir reinigten es durch Umkrystallisieren aus warmem Aceton, das es erheblich leichter wie Alkohol aufnimmt, und erhielten es so in gelben Blättern, die bei 205—206° unter Dunkelfärbung und lebhaftem Aufschäumen schmolzen.

1 g davon wurde in heißem Alkohol gelöst, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Es wurde unverändert zurückerhalten.

2. *Disalicylal-R-hexanon,*

$OH.C_6H_4.CH:C_6H_6O:CH.C_6H_4.OH$ (VI).

10 g R-Hexanon und 24 g Salicylaldehyd werden mit 75 ccm Alkohol verdünnt und dann mit 60 ccm 20prozentiger Natronlauge vermischt. Nach 2 Tagen fügt man 400 ccm Wasser dazu und leitet CO_2 ein, bis die ursprünglich dunkelrote Flüssigkeit braungelb geworden ist. Dabei scheidet sich Disalicylal-R-hexanon in gelben Flocken ab, die nach dem Auswaschen und Trocknen aus Chloroform (200 ccm auf 1 g) umkrystallisiert werden. Man erhält es so in gelben, bei 150° schmelzenden Nadeln.

0,1074 g gaben 0,3081 CO_2 und 0,0550 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_3$	Gef.
C	78,39	78,24
H	5,93	5,73

Disalicylal-R-hexanon wird nicht nur beim Schmelzen, sondern sogar schon beim Erwärmen mit dissoziierenden Lösungsmitteln schnell verändert: Als wir 1 g davon mit 10 ccm Methylalkohol und 20 ccm Wasser eine halbe Stunde gekocht hatten, war es schwerlöslich in Alkohol und unlöslich in Alkali geworden, löste sich aber dafür leicht in Chloroform und krystallisierte daraus nach Zugabe von Alkohol in farblosen, breiten Nadeln vom

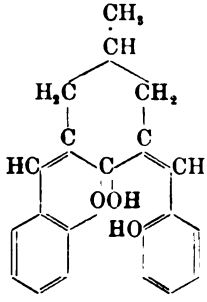
Digitized by Google

Schmelzp. 159°, die sich mit dem bei der Hydrolyse des Salicylaltetrahydroxanthyliumchlorids entstehenden *3,3'-Trimethylendibenzospiropyran* $C_{20}H_{16}O_2$ identisch erwiesen.

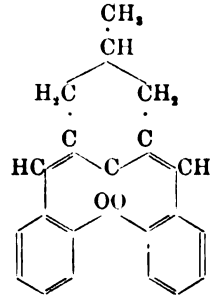
3. *3,5-Disalicylal-1-methyl-R-hexan-4-on,*
$HO.C_6H_4.CH:C_6H_5(CH_3)O:CH.C_6H_4.OH$ (VII).

Wir lösten 11 g p-Methyl-R-hexanon mit 24 g Salicylaldehyd zusammen in 75 ccm Alkohol und überließen sie mit 44 ccm 25 prozentiger Natronlauge 3 Tage lang bei Zimmertemperatur sich selbst, verdünnten dann mit 800 ccm Wasser und sättigten mit CO_2. Sie fällte das Mononatriumsalz des Kondensationsproduktes als leuchtend orangeroten, körnigen Niederschlag und wandelte ihn bei weiterer Einwirkung allmählich in das dunkelgelbe freie Phenol um. Die Ausbeute daran betrug 16 g. Es wurde, da es aus keinem der üblichen Lösungsmittel völlig unverändert zurückgewonnen werden konnte, sondern sich schon beim Stehen mit Äther oder Benzol partiell in das isomere *Benzopyranol* (XX)

XX



XXI



umlagert und weiter zum *Spiropyran* (XXI) anhydrisiert, für die Analyse nur durch sukzessives Auskochen mit Benzol und wenig Chloroform gereinigt, und bildete danach ein hellgelbes Krystallpulver, das sich bei 159—160° unter lebhaftem Aufschäumen verflüssigte.

0,1307 g gaben 0,3760 CO_2 und 0,0760 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{20}O_3$	Gef.
C	78,71	78,46
H	6,30	6,67

Digitized by Google

symm. Methyl-3,3'-trimethylendibenzospiropyran (XXI) *aus Disalicylal-p-methyl-R-hexanon.*

2 g rohes Disalicylal-p-methylhexanon wurden in 30 ccm heißem Alkohol gelöst, 30 ccm Wasser zugefügt und die klare braungelbe Flüssigkeit am Steigrohr zum Sieden erhitzt. Sie trübte sich fast sofort milchig, entfärbte sich und begann reichlich farblose Krystallblättchen abzuscheiden. Nach kaum 5 Minuten war die Reaktion zu Ende. Wir ließen erkalten, saugten ab und lösten den mit etwas kaltem Alkohol ausgewaschenen Filterrückstand in Aceton, das ihn schon in der Kälte spielend leicht aufnahm. Die Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt und der größte Teil des Acetons fortgekocht. Aus dem Rückstand krystallisierte das Spiropyran in derben, farblosen, alkaliunlöslichen Prismen, die bei 140° zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmolzen.

0,2090 g gaben 0,6376 CO_2 und 0,1162 H_2O.

	Ber: für $C_{21}H_{18}O_2$	Gef.
C	83,40	83,20
H	6,00	6,22

Disalicylal-R-heptanon,

$OH.C_6H_4.CH:C_7H_8O:CH.C_6H_4.OH$ (VIII).

Als wir einer Lösung von 5 g Suberon und 10 g Salicylaldehyd in 75 ccm Alkohol 50 ccm 20 prozentiger Natronlauge zufügten, färbte sie sich zwar nach wenigen Minuten dunkelrot, setzte aber auch bei längerem Aufbewahren nur sehr geringe Mengen Dinatriumverbindung ab. Wir arbeiteten sie nach 2 Wochen in üblicher Weise auf und krystallisierten den flockigen gelben Niederschlag, den wir durch CO_2 erhalten hatten, aus Chloroform um. Er bildete danach gelbe, bei 155° schmelzende Blättchen von der Zusammensetzung des Disalicylalsuberons.

0,1322 g gaben 0,3802 CO_2 und 0,0773 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{20}O_3$	Gef.
C	78,71	78,44
H	6,30	6,54

Digitized by Google

Die Ausbeute daran betrug leider nur 1,5 g, und auch dieses wenig befriedigende Ergebnis scheinen wir nur einem glücklichen Zufall verdankt zu haben. Denn als wir den Versuch unter genau denselben Bedingungen wiederholten, reichte das Reaktionsprodukt gerade zu einigen Identitätsreaktionen.

Ein Versuch, Disalicylalsuberon durch Kochen mit verdünntem Alkohol in das zugehörige Dibenzospiropyran überzuführen, war ebenso erfolglos wie beim Disalicylal-R-pentanon; die angewandten 0,5 g wurden nach etwa vierstündigem Erhitzen unverändert zurückgewonnen.

II. Tricyclische Benzopyryliumverbindungen.

1. *3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-xanthyliumchlorid*, $C_{14}H_{15}OCl$ (IX).

3-Methyltetrahydroxanthyliumchlorid entsteht, wenn man Salzsäuregas auf eine Lösung von Salicylal-m-methyl-R-hexanon in Äther oder Eisessig einwirken läßt. Da es sich aber aus ersterem stets als dunkelrotes Öl abschied, in letzterem außerordentlich leicht löslich ist, konnten wir es nur in Form seiner Eisenchloriddoppelverbindung und nach Umwandlung in das Jodhydratperjodid zur Analyse bringen. Die Umwandlung des Salicylalketons in das Pyryliumchlorid vollzieht sich fast momentan: gießt man eine Probe der Eisessiglösung unmittelbar nach dem Sättigen mit Salzsäure in einen Überschuß verdünnter Natronlauge, so ist keine Spur des Ausgangsmaterials mehr nachzuweisen, obgleich es sich durch die intensive Färbung seiner Natriumverbindung sofort verraten würde.

Bei der Darstellung von *3-Methyltetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid* verfuhren wir folgendermaßen: Eine Lösung von 10,8 g Salicylal-β-methyl-R-hexanon in 50 ccm Eisessig wurde unter Kühlung mit Salzsäure gesättigt und ein reichlicher Überschuß von festem wasserhaltigen Eisenchlorid eingetragen. Nach wenigen Minuten war die dunkelrote Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, der nach 24 Stunden abgesaugt wurde. Auf

Digitized by Google

dem Filter blieb ein mattrotes Pulver, das wir mit etwas Eisessig und mit trocknem Äther auswuschen und aus der achtfachen Menge heißer chlorwasserstoffhaltiger Essigsäure umkrystallisierten. Es löste sich darin in der Wärme glatt mit dunkelroter Farbe; beim Erkalten setzte es sich in langen, seidenglänzenden, bräunlichgelben Nadeln wieder ab, die bei 114—115° unter Dunkelfärbung und völligem Zerfall schmolzen.

0,2924 g gaben 0,4557 CO_2 und 0,0882 H_2O.
0,5023 g „ 0,7182 AgCl.
0,3851 g „ 0,0786 Fe_2O_3.

	Ber. für $C_{14}H_{15}OCl.FeCl_3$	Gef.
C	42,32	42,50
H	3,77	3,83
Cl	35,77	35,37
Fe	14,10	14,35

Tetrahydromethylxanthyliumjodid-perjodid.

3,5 g Salicylal-β-methylhexanon, gelöst in 28 ccm Eisessig, wurden in der eben beschriebenen Weise durch Salzsäuregas in das Pyryliumchlorid verwandelt und danach 8,5 g Jodkalium hinzugefügt. Es schieden sich allmählich Krystalle ab, die aus der achtfachen Menge Eisessig-Salzsäure in langen, stark glänzenden, dunkel rotbraunen Nadeln vom Schmelzp. 135° erhalten wurden.

0,1938 g gaben 0,2051 CO_2 und 0,0488 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{15}OJ.J_2$	Gef.
C	28,96	28,86
H	2,61	2,82

ac-2-Methyl-α,β-tetramethylen-α-oxybenzo-α-pyran, $C_{14}H_{16}O_2$ (XIII).

Gießt man eine Eisessiglösung von Methyltetrahydroxanthyliumchlorid in die 20 fache Menge Wasser, so resultiert eine grünlichweiße, milchige Emulsion, aus der sich das Benzopyranol nur langsam und unvollkommen niederschlägt. Durch Natriumacetatlösung wird es sofort in amorphen, gut filtrierbaren Flocken gefällt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet es ein

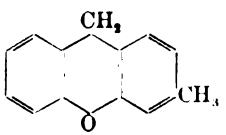
Digitized by Google

lockeres, grünliches Pulver, das beim Erhitzen allmählich erweicht und bei etwa 90° zu bräunlichen Tropfen zusammengeschmolzen ist. Es löst sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform, schwieriger in Aceton und Alkohol, konnte aber aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisiert erhalten werden und wurde deshalb ohne weitere Reinigung nach eintägigem Verweilen im evakuierten Exsiccator analysiert. Die Analyse stimmte so gut, wie unter diesen Verhältnissen zu erwarten war, auf das mit 1 Mol. Wasser verbundene Carbinol.

0,1138 g gaben 0,3014 CO_2 und 0,0811 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_2 + H_2O$	Gef.
C	71,80	72,23
H	7,69	7,97

Methyl-α,β-tetramethylen-α-oxybenzo-α-pyran ist gegen Alkalien ähnlich widerstandsfähig wie die von R. Schmidt[1]) untersuchten ac-hydroxylierten Tetrahydroxanthyliumverbindungen: es wird auch bei mehrstündigem Kochen mit 25 prozentiger alkoholischer Natronlauge kaum verändert. Durch Eisessig-Salzsäure wird es in das Tetrahydroxanthyliumchlorid zurückverwandelt, bei der Destilliaton mit wasserfreiem Chlorzink liefert es dieselben Produkte wie Salicylal-β-methylhexanon, *3-Methylxanthen*



nebst einem Gemisch seines Di- und Tetrahydroderivates.

2. *ac-1-Salicylal-α,β-trimethylenbenzopyryliumchlorid,* $C_{19}H_{15}O_2Cl$ (X.)

Zur Umwandlung in das Pyryliumchlorid suspendierten wir 5 g möglichst fein gepulvertes Disalicylal-R-pentanon in 50 ccm Eisessig und leiteten dann einige Stunden lang Salzsäure ein. Dabei färbte sich die

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Flüssigkeit schnell dunkel und die gelben Teilchen des Ausgangsmaterials verschwanden allmählich. Am nächsten Tage wurde das Reaktionsprodukt, ein schwarzes Pulver, abgesaugt, aus Eisessig-Salzsäure umkrystallisiert, was wegen seiner geringen Löslichkeit einige Schwierigkeit bereitete, und analysiert. Es enthält, ebenso wie die Pyryliumchloride aus Disalicylal-β-methylpentanon und den Disalicylal-R-hexanonen, exsiccatortrocken noch $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser:

0,1485 g gaben 0,3704 CO_2 und 0,0649 H_2O.

Ber. für $(C_{19}H_{15}O_2Cl)_2 . 3H_2O$		Gef.
C	67,54	68,02
H	5,37	4,87

In sehr viel schönerer Form erhält man die Verbindung, wenn man ein Gemisch aus 4,2 g R-Pentanon, 13 g Salicylaldehyd und 80 ccm Eisessig unter Kühlung mit Salzsäuregas sättigt. Es färbt sich dabei nach wenigen Minuten rotviolett und beginnt das Pyryliumchlorid in schönen, messingglänzenden Krystallen abzuscheiden, die sich zu einem dunkelroten Pulver zerreiben lassen. Nach 24 Stunden werden sie abgesaugt und durch Auswaschen mit Eisessig und Äther von anhaftender Mutterlauge befreit. Die Ausbeute daran beträgt etwa 14 g, sie schmelzen bei 181—183° unter völliger Zersetzung.

0,1663 g gaben 0,4120 CO_2 und 0,0795 H_2O.
0,1177 g „ 0,0480 AgCl.

Ber. für $2C_{19}H_{15}O_2Cl . 3H_2O$		Gef.
C	67,54	67,57
H	5,37	5,35
Cl	10,50	10,08

3,3'-Äthylendibenzospiropyran, $C_{19}H_{14}O_2$ (XVI).[1])

6,8 g fein pulverisiertes Pyryliumchlorid wurden mit 100 ccm Alkohol bis fast zum Sieden erhitzt und 7 g krystallisiertes Natriumacetat in 20 ccm Wasser hinzugefügt. Die dunkelrote Lösung des Oxoniumsalzes ent-

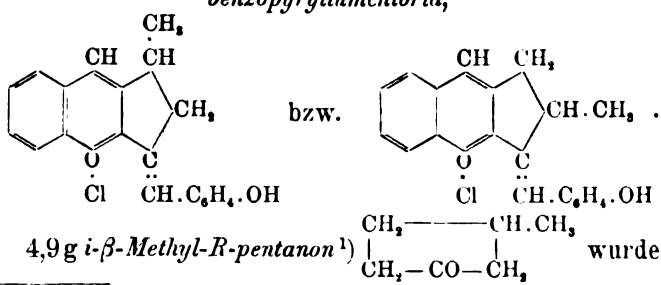
[1]) Siehe auch K. v. Martius, a. a. O.

Digitized by Google

färbte sich sofort und ließ einen gelblichen, flockigen Niederschlag fallen, der nach einigen Stunden abgesaugt und erst mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol ausgewaschen wurde. Er wurde von Alkohol auch bei längerem Kochen nur schwer, leichter von siedendem Essigester aufgenommen und daraus in stark glänzenden Kryställchen erhalten, deren Schmelzpunkt wir übereinstimmend mit v. Martius bei 218—219° fanden. Die Ausbeute daran betrug 1,5 g = 30 Proz. der Theorie. Die Mutterlaugen hinterließen beim Verdunsten einen beträchtlichen dunkel gefärbten Rückstand, der seinen Reaktionen nach in der Hauptsache aus dem dem Pyryliumchlorid zugeordneten *Carbinol* (XV) bestand.

Äthylendibenzospiropyran ist von den von uns untersuchten Verbindungen der Gruppe am unbeständigsten. Löst man 0,5 g davon in 20 ccm Eisessig und leitet Salzsäuregas in die tief blauviolette Flüssigkeit, so schlägt ihre Farbe sofort nach Rot um und nach einigen Minuten krystallisiert reichlich *Salicylal-α,β-trimethylenbenzopyryliumchlorid* aus. Ähnlich schnell wirkt alkoholische Natronlauge (5 ccm 20 prozentiger Lauge + 25 ccm Alkohol auf 0,1 g Spiropyran); das Gemisch wird beim Erwärmen blutrot und binnen kurzem setzen sich an der Kolbenwand die charakteristischen Kryställchen des *Disalicylal-R-pentanon-Natriums* ab.

3. *ac-3 [oder -2?]-Methyl-ac-1-salicylal-α,β-trimethylenbenzopyryliumchlorid,*



4,9 g *i-β-Methyl-R-pentanon*[1]) wurden

[1]) Das wertvolle Ausgangsmaterial für diesen Versuch wurde uns von Hrn. Geh. Rat Wallach gütigst zur Verfügung gestellt.

Digitized by Google

in 70 ccm Eisessig durch Chlorwasserstoff mit 13 g Salicylaldehyd kondensiert. Nach 3 Tagen hatten sich aus dem Reaktionsgemisch 15 g derber goldglänzender Kryställchen abgeschieden, die sich bei 142° zersetzten und sich als das Benzopyryliumchlorid aus 1 Mol. Keton und 2 Mol. Salicylaldehyd erwiesen:

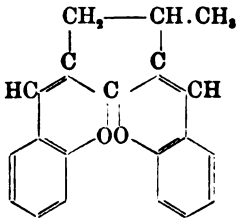
0,3218 g gaben 0,8090 CO_2 und 0,1632 H_2O.

Ber. für $2C_{20}H_{17}O_3Cl.3H_2O$		Gef.
C	68,25	68,56
H	5,83	5,67

Auch aus äquimolekularen Mengen der Komponenten erhielten wir ausschließlich dieses „Dikondensationsprodukt", und zwar aus 4,9 g Keton + 6,1 g Aldehyd in 45 ccm Eisessig 7 g statt der theoretisch zu erwartenden 8,7 g. Ob in unseren Präparaten eine einheitliche Substanz oder ein Gemisch der beiden möglichen Isomeren vorlag, haben wir einstweilen unentschieden lassen müssen.

Methylsalicylal-α,β-trimethylenbenzopyryliumchlorid löst sich nicht in Äther und Aceton, aber ziemlich leicht in Alkohol oder Eisessig; 1 g erforderte beim Umkrystallisieren etwa 12 ccm siedender Eisessig-Salzsäure. Seine blauroten Lösungen trüben und entfärben sich beim Verdünnen mit Wasser und lassen weißliche Flocken fallen, die wie beim Pentanonderivat aus einem *Gemisch von Carbinol und Spiropyran* bestehen dürften. Wir haben nur letzteres genauer untersucht.

3,3'-Propylendibenzospiropyran,



7 g des Pyryliumchlorids aus i-β-Methylpentanon wurden mit 100 ccm heißem Alkohol übergossen und,

Digitized by Google

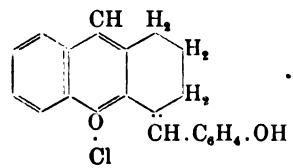
als alles gelöst war, 7 g Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung dazugerührt. Die Mischung entfärbte sich momentan und schied einen bräunlichen, krystallinischen Niederschlag aus. Er wurde nach einigen Stunden abgesaugt, durch Wasser von beigemengtem Kochsalz befreit und zusammen mit dem beim Einengen der Mutterlauge erhaltenen Rest[1]) — im ganzen waren es 3,2 g — in möglichst wenig Chloroform gelöst. Auf Zugabe von absolutem Alkohol krystallisierte daraus das Spiropyran in farblosen, federartig gruppierten Kryställchen, die sich bei 254—255° färbten und zersetzten.

0,1856 g gaben 0,5640 CO_2 und 0,0960 H_2O

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_2$	Gef.
C	83,30	82,88
H	5,60	5,79

Das Spiropyran löst sich ebenso leicht wie in Chloroform auch in Aceton und, mit prächtiger blauer Fluorescenz, in Äther, aber nur schwierig in Alkohol. Eisessig nimmt es mit hellroter Farbe auf, die Lösung vertieft beim Einleiten von Chlorwasserstoff ihre Färbung rapide und setzt bald schöne Krystalle von regeneriertem Pyryliumchlorid ab.

4. *4-Salicylal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid,*



Wir haben diese Verbindung zuerst erhalten, als wir Disalicylal-R-hexanon, gelöst in der 10—12fachen Menge Eisessig, durch Salzsäuregas intramolekular kondensierten. Dabei setzte sie sich als dunkles Krystallpulver ab. Aus Eisessig-Salzsäure umkrystallisiert, bildete sie dunkelbraune Täfelchen mit metallisch schimmernden

[1]) Das Filtrat davon gab beim Verdünnen mit Wasser eine reichliche gelbe flockig-amorphe Fällung (Carbinol?).

Digitized by Google

Flächen, die sich um 155° unter lebhaftem Aufschäumen verflüssigten.

0,1451 g gaben 0,3625 CO_2 und 0,0724 H_2O.
0,1305 g „ 0,0567 AgCl.

	Ber. für $2C_{20}H_{17}O_2Cl.3H_2O$	Gef.
C	68,25	68,11
H	5,73	5,58
Cl	10,08	10,74

Salicylaltetrahydroxanthyliumchlorid entsteht ferner leicht und in guter Ausbeute direkt aus den Komponenten: 5 g R-Hexanon und 12 g Salicylaldehyd mit 68 ccm Eisessig verdünnt und dann mit Salzsäuregas gesättigt, hatten nach 4 Tagen 13 g davon in derben Kryställchen abgeschieden, die nach dem Auswaschen mit Eisessig und Äther ohne weitere Reinigung analysiert wurden:

0,1323 g gaben 0,3293 CO_2 und 0,0653 H_2O.

	Ber. für $2C_{20}H_{17}O_2Cl.3H_2O$	Gef.
C	68,25	67,88
H	5,73	5,52

In besonders schöner Form endlich gewannen wir das Chlorid durch Aufspaltung des zugehörigen Dibenzospiropyrans: 1 g davon wurde in 30 ccm Eisessig-Salzsäure unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten noch kurze Zeit Salzsäuregas eingeleitet. Am nächsten Tage hatte sich das Reaktionsprodukt in prächtigen, kupferglänzenden Krystallwürfeln abgesetzt, die bei der Elementaranalyse folgende Werte gaben:

0,1291 g gaben 0,3230 CO_2 und 0,0657 H_2O.

	Ber. für $2C_{20}H_{17}O_2Cl.3H_2O$	Gef.
C	68,25	68,25
H	5,73	5,70

In Alkohol löst sich Salicylaltetrahydroxanthyliumchlorid im ersten Augenblick mit der Nuance des Fuchsins, die Lösung entfärbt sich jedoch bei Anwendung kleiner Mengen fast momentan wieder. Kocht man ein größeres Quantum davon mit Alkohol, so verblaßt die anfängliche tiefe Färbung nur zu einem hellen Rot, das wohl von

Digitized by Google

den letzten Spuren unzersetzten Oxoniumsalzes herrührt; der weitaus größte Teil davon wird hydrolysiert und in Dibenzospiropyran verwandelt, das bei hinreichender Konzentration in farblosen Krystallen ausfällt. Dagegen wird es durch Eisessig nicht sichtbar verändert und kann namentlich bei Anwesenheit freier Salzsäure gut daraus umkrystallisiert werden. Fügt man zu einer solchen Lösung (wir verwandten für den Versuch 2 g Chlorid und 25 ccm Eisessig-Salzsäure) festes wasserhaltiges Eisenchlorid, so krystallisiert alsbald *Salicylaltetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid* in dunkelroten Nädelchen mit metallisch grünem Flächenschimmer aus. Sie wurden für die Analyse nur durch Auswaschen mit wenig Eisessig und danach mit Äther gereinigt, und zersetzten sich in diesem Zustand bei etwa 142° unter Aufschäumen, nachdem sie bereits von 120° an sich zu verflüssigen begonnen hatten.

0,1671 g gaben 0,3033 CO_2 und 0,0570 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{17}O_2Cl.FeCl_3$	Gef.
C	49,29	49.50
H	3,52	3,82

3,3'-Trimethylendibenzospiropyran, $C_{20}H_{16}O_2$ (XVIII).[1])

Wir haben bereits vorhin erwähnt, daß Disalicylal-R-hexanon beim Kochen mit dissoziierenden Lösungsmitteln rasch in das Dibenzospiropyran der R-Hexanreihe verwandelt wird. Präparativ gewinnt man dieses aber bequemer aus Salicylaltetrahydroxanthyliumchlorid. Es liefert *ausschließlich* Spiropyran, wenn man seine Lösung in der zehnfachen Menge Eisessig mit Wasser verdünnt, oder noch besser, es kurze Zeit mit der 50fachen Menge 90prozentigen Alkohols kocht, und in beiden Fällen die abgespaltene Salzsäure durch Natriumacetat unschädlich macht.

Aus Alkohol krystallisiert das Spiropyran in derben Nadeln, deren Schmelzpunkt wir übereinstimmend mit

[1]) Siehe auch K. v. Martius, a. a. O.

Digitized by Google

v. Martius bei 159° beobachteten. Eisessig-Salzsäure verwandelt es glatt wieder in *Salicylaltetrahydroxanthyliumchlorid*, während alkoholische Natronlauge bei längerer Einwirkung in der Wärme beide Oxydringe sprengt und zum *Disalicylal-R-hexanon* führt.

5. *3-Methyl-4-salicylal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid*, $C_{21}H_{19}O_2Cl$ (XI).

Das Pyryliumchlorid aus einem Molekül d-m-Methyl-R-hexanon und zwei Molekülen Salicylaldehyd löst sich schon bei Zimmertemperatur so leicht in Eisessig, daß es uns unter den gewöhnlich von uns angewandten Versuchsbedingungen nicht gelang, es in fester Form zu gewinnen. Wir erreichten das aber auf folgende Weise:

11,2 g d-m-Methylhexanon werden mit 25 g Salicylaldehyd zusammen in etwa 300 ccm Äther gelöst und unter guter Kühlung mit Salzsäuregas gesättigt. Dabei färbt sich das Gemisch allmählich rot und beginnt dann, das Kondensationsprodukt in dunkelroten Nädelchen abzusetzen. Schließlich erstarrt es zu einem Krystallkuchen, der nach 2 Tagen abgesaugt, mit Äther gewaschen und nach dem Trocknen im evakuierten Exsiccator direkt analysiert wurde.

0,3680 g gaben 0,9212 CO_2 und 0,2004 H_2O.

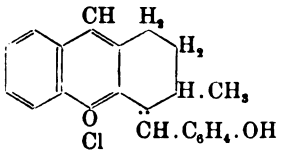
	Ber. für $2C_{21}H_{19}O_2Cl.3H_2O$	Gef.
C	68,92	68,27
H	6,06	6,09

Anders wie in alkalischer Lösung erhielten wir unter diesen Umständen auch aus äquimolekularen Mengen Keton und Aldehyd nur Dikondensationsprodukt $2C_{21}H_{19}O_2Cl$, $3H_2O$ (aus 2,2 g + 2,5 g nach 2 Tagen 3 g).

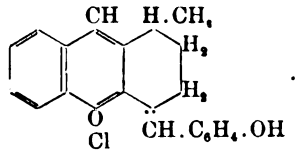
3-Methyl-4-salicylal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid bildet ein dunkelrotes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 119—120°. Mit Alkohol übergossen, geht es zunächst mit blutroter Farbe in Lösung; sie entfärbt sich aber bald und scheidet weiße Krystallflocken von *asymmetrischem Methyl-3,3'-trimethylendibenzospiropyran* ab.

Digitized by Google

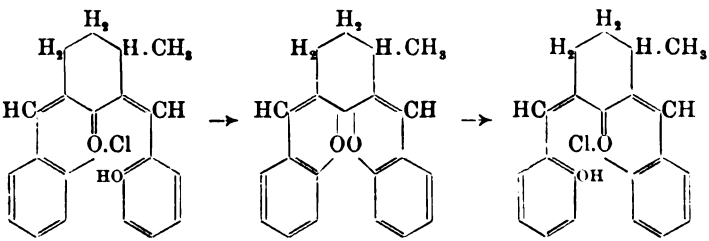
Bei der Kondensation von m-Methyl-R-hexanon und Salicylaldehyd durch Chlorwasserstoff können ebenso wie aus β-Methyl-R-pentanon zwei Isomere entstehen,



und



Es ist darum nicht ausgeschlossen, daß in unserer Substanz kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch vorlag. Irgend einen bestimmten Anhalt dafür haben wir jedoch nicht. Wir betrachten sie als 3-Methylderivat, weil sie, soweit unsere Beobachtungen reichen, mit dem aus 3-Methyltetrahydroxanthyliumchlorid und Salicylaldehyd gewonnen, weiter unten beschriebenen Produkt identisch und die Konstitution des letzteren durch seine Herkunft eindeutig festgelegt ist. Ob aus dem Spiropyran durch Salzsäure das Ausgangsmaterial regeneriert oder im Sinne folgender Formeln



das Isomere gebildet wird, haben wir bisher noch nicht ermittelt.

3-Methyl-4-salicylal-1,2,3,4-tetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid, $C_{21}H_{19}O_2Cl, FeCl_3$.

2 g Pyryliumchlorid wurden in 40 ccm Eisessig-Salzsäure gelöst und festes Eisenchlorid eingetragen. Das Doppelsalz fiel sofort als dunkelrotes Krystallpulver aus. Es wurde nach einer Stunde abgesaugt und schmolz nach dem Auswaschen mit Eisessig und Äther bei 148°. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig-Salzsäure (80 ccm)

Digitized by Google

war sein Schmelzpunkt auf 152° gestiegen: es bildete schwarze, metallisch dunkelgrün schimmernde, flache Nädelchen, zerrieben ein dunkelrotes Pulver.

0,7654 g gaben 0,1218 Fe_2O_3.

	Ber. für $C_{21}H_{19}O_2Cl$, $FeCl_3$	Gef.
Fe	11,16	11,13

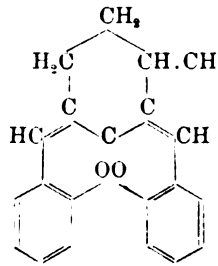
3-Methyl-4-salicylaltetrahydroxanthyliumchlorid aus 3-Methyltetrahydroxanthyliumchlorid und Salicylaldehyd.

5,4 g Salicylal-m-methylhexanon wurden in 162 ccm Äther gelöst und durch Salzsäuregas in das ölige Pyryliumchlorid verwandelt, das für sich auch bei mehrtägigem Aufbewahren nicht erstarrte. Als wir dann aber noch 1 Mol. = 3,1 g Salicylaldehyd hinzufügten und ihn durch häufiges Umschütteln des Gemisches in möglichst innige Berührung mit dem Chlorid brachten, ging seine violette Farbe bald in Rot über und es verwandelte sich allmählich in eine dunkelgrün schimmernde, feste Krystallmasse, die durch ihr Verhalten bei der Hydrolyse leicht als *Methylsalicylaltetrahydroxanthyliumchlorid* charakterisiert werden konnte.

Viel bequemer und eleganter gestaltet sich der Versuch, wenn man nicht eine ätherische Suspension, sondern eine Eisessiglösung von Methyltetrahydroxanthyliumchlorid, aus 5,4 g Salicylal-m-methylhexanon durch Übergießen mit 35 ccm Eisessig-Salzsäure bereitet, mit 3,1 g Salicylaldehyd reagieren läßt. Die Lösung, aus der vor dem Aldehydzusatz durch Wasser amorphes Methyl-α,β-tetramethylenbenzopyranol, durch Eisenchlorid 3-Methyltetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorid (nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig-Chlorwasserstoff bräunlich gelbe Nadeln vom Schmelzp. 114—115°) gefällt wurde, gibt nunmehr nach eintägigem Stehen bei der Hydrolyse krystallinisches as. Methyl-3,3′-trimethylendibenzospiropyran und mit Eisenchlorid die charakteristischen schwarzen, bei 152° schmelzenden Nädelchen des 3-Methyl-4-salicylaltetrahydroxanthyliumchlorid-Eisenchlorids.

Digitized by Google

as. Methyl-3,3'-trimethylendibenzospiropyran.



= $C_{21}H_{18}O_2$.

11 g 3-Methyl-4-salicylaltetrahydroxanthyliumchlorid werden in 55 ccm Eisessig gelöst und unter gutem Umrühren mit 330 ccm Wasser verdünnt. Dabei fällt das Spiropyran in weißen Flocken aus, die durch Umkrystallisieren aus der 30fachen Menge siedenden Alkohols in weißen, bei 147° schmelzenden Nädelchen erhalten werden. Sie lösen sich leicht in Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig; die Lösungen in Alkohol, Äther und Benzol fluoreszieren leuchtend blau.

0,2592 g gaben 0,7888 CO_2 und 0,1412 H_2O.
0,2004 g „ 0,6104 CO_2 „ 0,1074 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{18}O_2$	Gef.	
C	83,41	83,00	83,07
H	6,00	6,09	6,13

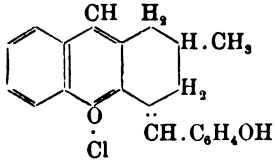
Wenn man 1 g Spiropyran in 40 ccm Äther löst und Salzsäuregas einleitet, färbt sich die Flüssigkeit fast sofort tief rotbraun und scheidet dann sehr reines 3-Methyl-4-salicylaltetrahydroxanthyliumchlorid ab. Ebenso glatt wird dieses regeneriert, wenn man das Spiropyran mit Eisessig-Salzsäure übergießt: es entsteht eine blutrote Lösung, die beim Eintragen von Eisenchlorid momentan zu einem Brei roter, bei 152° schmelzender Krystallblättchen erstarrt.

Durch alkoholisches Alkali wird die Verbindung noch schwieriger angegriffen wie das nicht methylierte 3,3'-Trimethylendibenzospiropyran: von 2,5 g wurden nach achtstündigem Kochen mit 75 ccm Alkohol und 25 ccm zweiprozentiger Natronlauge 1,75 g unverändert zurück-

Digitized by Google

gewonnen. Das dunkelrote Filtrat davon gab nach dem Verdampfen des Alkohols mit Essigsäure einen gelben harzigen Niederschlag, aus dem wir aber das gesuchte Disalicylal-m-methylhexanon bisher nicht in einigermaßen reinem Zustande abscheiden konnten.

6. *2-Methyl-4-salicylaltetrahydroxanthyliumchlorid,*



$= C_{21}H_{19}O_2Cl$.

Die Verbindung wird in prachtvollen, grünlich goldglänzenden Krystallen erhalten, wenn man ein Gemisch von 6 g p-Methyl-R-hexanon, 12 g Salicylaldehyd und 54 ccm Eisessig nach dem Sättigen mit Chlorowasserstoff einen Tag lang bei Zimmertemperatur stehen läßt. Die Ausbeute davon beträgt 12—13 g, sie zersetzen sich bei 155° und lösen sich mit tiefroter Farbe in Eisessig-Salzsäure.

0,3563 g gaben 0,8964 CO_2 und 0,1900 H_2O.
0,1768 g „ 0,4451 CO_2 „ 0,0925 H_2O.

	Ber. für $2C_{21}H_{19}O_2Cl, 3H_2O$	Gef.	
C	68,92	68,61	68,66
H	6,06	5,97	5,85

Beim Erwärmen mit Alkohol liefert das Chlorid glatt *symm. Methyl-3,3'-trimethylendibenzospiropyran*, das so bereits von v. Martius gewonnen worden ist.

7. *3,3-Tetramethylendibenzospiropyran,* $C_{21}H_{18}O_2$ (XIX), *aus R-Heptanon und Salicylaldehyd durch Salzsäure.*

Da die geringe Menge Disalicylalsuberon, über die wir verfügten, bereits bei den vorhin beschriebenen Versuchen verbraucht war, mußten wir uns damit begnügen, zu prüfen, ob bei der Kondensation von Suberon und Salicylaldehyd durch Chlorwasserstoff ebenso wie in der R-Pentan- und R-Hexanreihe das dem Disalicylalketon

Digitized by Google

zugeordnete Salicylalbenzopyryliumchlorid sich bildet. v. Martius bekam dabei „rote Krystalle, die aber an der Luft schnell unter Salzsäureabgabe zerfielen.“ [1]). Obgleich die rote Farbe der fraglichen Krystalle, die auch wir bei einer Wiederholung seines Versuches beobachteten, auf die Entstehung eines Oxoniumchlorids wenigstens in Spuren hinweist, war es uns trotz verschiedentlicher Variation der Versuchsbedingungen doch nicht möglich, dieses für sich oder in Form eines geeigneten Derivates (Eisenchloriddoppelverbindung, Jodhydratperjodid) abzuscheiden. Die Färbung der Krystalle verschwand bei wiederholtem Waschen mit Äther fast vollkommen, war also wohl nur durch anhaftende Mutterlauge verursacht; sie gaben bei der Analyse ohne weiteres die von der Spiropyranformel verlangten Werte:

0,1423 g gaben 0,4340 CO_2 und 0,0725 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{18}O_2$	Gef.
C	83,40	83,18
H	6,00	5,70

Ein Versuch, das Spiropyran durch Eisessig-Salzsäure zum Pyryliumchlorid aufzuspalten, hatte ebensowenig Erfolg wie ein weiterer, durch mehrstündiges Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge Disalicylalsuberon daraus zu gewinnen. In beiden Fällen erhielten wir es völlig unverändert zurück.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Über Reduktionsversuche bei α,β-ungesättigten Ketonen und die Bildung von Indenderivaten;

von *J. Thiele* und *P. Ruggli.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

Die vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht begonnen, den Verlauf der Wasserstoffaddition an konjugierte Doppelbindungen α,β-ungesättigter Ketone zu studieren. Als Reduktionsmittel wurde Zinkstaub in einer Mischung von Essigsäureanhydrid, Eisessig und konz. Schwefelsäure angewandt, weil die stark acetylierenden Eigenschaften[1]) dieser Mischung, welche wahrscheinlich auf Anwesenheit einer Acetylschwefelsäure beruhen, bei der Reduktion des Benzils[2]) die Isolierung labiler, intermediär auftretender Enole in Form ihrer Acetate ermöglicht hatten, wodurch die Addition in 1,4-Stellung bewiesen wurde.

Unsere Versuche erstreckten sich auf Benzalacetophenon, Anisalacetophenon und Benzaldesoxybenzoin. Diese gehen nach den gewöhnlichen Reduktionsmethoden mit nicht zu starken Reduktionsmitteln normalerweise in die gesättigten Ketone[3]) über. In einer Mischung von Essigsäureanhydrid, Eisessig und konz. Schwefelsäure verlief nach unseren Versuchen die Reduktion der ersteren beiden Körper mit Zinkstaub nicht glatt, sondern gab sowohl bei 0^0 wie auch im Eis-Kochsalzgemisch bei der Aufarbeitung einen braunen Lack, aus welchem sich trotz vieler Versuche nur geringe Mengen definier-

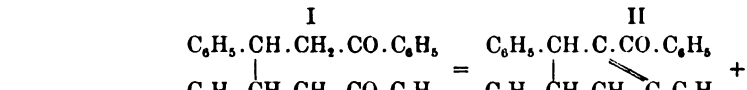
[1]) J. Thiele, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1249 (1898). J. Thiele und E. Winter, diese Annalen **311**, 341 (enthält auch die frühere Literatur), 353 (1900). D. Vorländer und M. Schroedter, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1490 (1903).

[2]) J. Thiele, diese Annalen **306**, 143 (1899).

[3]) W. Schneidewind, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1325 (1888). C. Harries und F. Hübner, diese Annalen **296**, 325 (1897). F. Klingemann, ebenda **275**, 65 (1893).

Digitized by Google

barer Produkte isolieren ließen. Einem solchen aus *Benzalacetophenon* erhaltenen Präparat vom Schmelzpunkt 168—169° kann nach der Analyse die Formel II eines Triphenylbenzoylcyclopentens, $C_{30}H_{24}O$, zukommen, welches aus dem bereits beschriebenen Reduktionsprodukt, dem 1,3,4,6-Tetraphenylhexan-1,6-dion (I)[1]) durch Wasserabspaltung unter Bildung eines Fünfringes entstanden wäre.



I II

$C_6H_5.CH.CH_2.CO.C_6H_5$ $C_6H_5.CH.C.CO.C_6H_5$

$C_6H_5.CH.CH_2.CO.C_6H_5$ = $C_6H_5.CH.CH_2.C.C_6H_5$ + H_2O.

In der Tat ließ sich das Diketon I gleichfalls aus dem Reaktionsprodukt isolieren. Die oben angenommene Wasserabspaltung unter Bildung eines Fünfringes wurde von C. Harries[2]) und seinen Mitarbeitern in einer Anzahl analoger Fälle bei 1,6-Diketonen ausgeführt, in diesem einen Falle jedoch wegen der Schwerlöslichkeit des Diketons nicht realisiert; einige Versuche, aus dem fertigen Diketon Wasser abzuspalten, führten auch uns nicht zum Ziele.

Noch weniger glatt verlief die Reduktion des *Anisalacetophenons* unter gleichen Bedingungen; hier konnte nur eine geringe Menge eines bei 218—222° schmelzenden Körpers isoliert werden.

Dagegen ergaben die zunächst analog ausgeführten Versuche mit *Benzaldesoxybenzoin* in der Hauptsache ein Gemenge gut krystallisierender Körper. Es stellte sich aber heraus, daß im wesentlichen dasselbe Resultat, und zwar noch besser, auch ohne Zinkstaub erhalten wird, daß es sich also gar nicht um eine Reduktion, sondern um die Einwirkung des Acetylierungsgemisches als solchen auf das ungesättigte Keton handelt. Das Roh-

[1]) C. Harries u. F. Hübner, diese Annalen **296**, 305, 327 (1897).

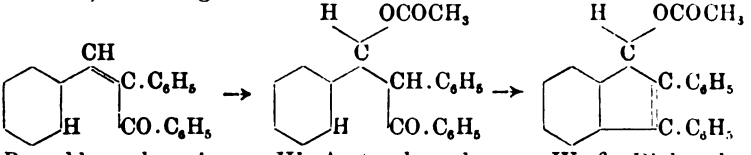
[2]) C. Harries und G. Eschenbach, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 382 (1896). C. Harries und F. Hübner, diese Annalen **296**, 297 ff. (1897); vgl. auch Marshall und W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. **57**, 242 (1890).

Digitized by Google

produkt konnte nur durch eine ziemlich mühsame fraktionierte Krystallisation aus Eisessig tunlichst in seine Gemengteile getrennt werden. Neben einer Reihe unscharf schmelzender Nebenfraktionen wurden drei wohldefinierte Körper erhalten, nämlich zwei Verbindungen der Formel $C_{23}H_{18}O_2$ mit den Schmelzpunkten 166—167° und 170—172° — darunter ein durch *Anlagerung von Essigsäure und darauffolgende intramolekulare Kondensation entstandenes Indenderivat* —, und eine um 1 Mol. Wasser reichere Verbindung $C_{23}H_{20}O_3$, welche scharf, aber bei wechselnden Temperaturen zwischen 140° und 171° unter Gasentwicklung schmolz.

Von den beiden Isomeren $C_{23}H_{18}O_2$ wurde das bei 166—167° schmelzende durch eine weiter unten beschriebene Reaktionsfolge als *β,γ-Diphenylindenolacetat* (IV) erkannt, welches durch Anlagerung von Essigsäure an das Benzaldesoxybenzoin und darauffolgende Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden ist.

Man könnte versucht sein, die Reaktion zu formulieren, wie folgt:



Benzaldesoxybenzoin — III. Acetoxybenzyldesoxybenzoin — IV. β,γ-Diphenylindenolacetat

Ähnliche innere Kondensationen phenylierter Ketone und anderer Carbonylverbindungen unter Bildung von Indenderivaten sind besonders von W. von Miller[1]) beschrieben und hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Substitution erforscht worden. Indessen läßt sich bei näherem Vergleich des Tatsachenmaterials noch eine andere Abhängigkeit erkennen, nämlich von dem Vorhandensein oder der intermediären Bildungsmöglichkeit

[1]) W. v. Miller und F. Kinkelin, Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1248, 1520 (1886). W. v. Miller und G. Rohde, ebenda **22**, 1831 (1889); **23**, 1881, 1887 (1890).

Digitized by Google

eines Hydroxyls. So ließen sich z. B. die gesättigten Ketone nur spurenweise kondensieren: besser kondensiert sich der Benzylacetessigester[1]), da er nach den neueren Arbeiten über Acetessigester[2]) und seine Derivate bereits einen gewissen Prozentsatz an Enolform enthält. Gut gelingt die Kondensation unter Bildung von Hydrindonen bei vielen gesättigten Carbonsäuren vom Hydrozimtsäuretypus.[3]) Bemerkenswert ist nun, daß in denjenigen Fällen, wo auch bei Aldehyden und Ketonen glatte Kondensation beobachtet wurde, es sich stets um die *Reduktion α,β-ungesättigter* (passend substituierter) Carbonylverbindungen mit nascierendem Wasserstoff handelt; da also in diesen Fällen an konjugierte Doppelbindungen Wasserstoff angelagert wird, so ist die Addition in 1,4-Stellung, also unter Bildung einer Hydroxylgruppe, wahrscheinlich.[4]) Zum Vergleich müßte man daher das Verhalten der entsprechenden gesättigten Carbonylverbindungen hinsichtlich ihrer Kondensierbarkeit kennen. In der Tat waren die von v. Miller und Rohde untersuchten gesättigten Aldehyde[5]) weder durch Schwefelsäure noch durch Zinn und Salzsäure kondensierbar; ihr Verhalten ist aber nicht ganz beweisend, weil die geringsten Verschiedenheiten hinsichtlich der Substitution von großem Einfluß sein können. Unsere Versuche dürften imstande sein, diese Lücke auszufüllen. Zunächst ist die große Leichtigkeit bemerkenswert, mit welcher schon bei 0° die Indenkondensation beim Benzaldesoxybenzoin eintritt. Wie es sich bei den genannten Literaturbeispielen um eine intermediäre Anlagerung von Wasserstoff handelt, so haben wir es hier

[1]) H. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 516 (1883). W. Roser, diese Annalen **247**, 157 (1888).

[2]) A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3049 (1910); **44**, 1771 (1911). Kurt H. Meyer, diese Annalen **380**, 220 (1911). L. Knorr, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1138 (1911).

[3]) v. Miller und Rohde, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1887 (1890).

[4]) J. Thiele, diese Annalen **306**, 87 (1899).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1842 f. (1889).

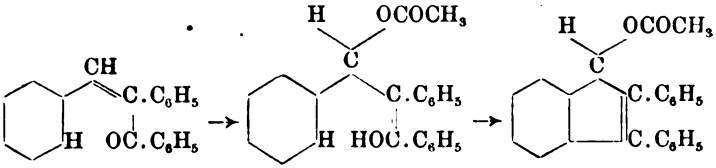
Digitized by Google

mit einer intermediären Addition von Essigsäure zu tun. Fände diese Anlagerung in 1,2-Stellung an die Äthylenbindung statt, so müßte das entstehende gesättigte Keton, das Acetoxybenzyldesoxybenzoin, unter den gleichen Bedingungen kondensierbar sein, da es ja dann ein Zwischenprodukt der Reaktion wäre. Es wurde zu diesem Zweck durch Umsetzung von Brombenzyldesoxybenzoin

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ \quad\quad\quad | \\ C_6H_5.CHBr \end{array}$$

mit Silberacetat dargestellt, verhielt sich aber unter analogen Bedingungen völlig indifferent gegen Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure. Desgleichen wurde das gesättigte Benzyldesoxybenzoin, welches dem Benzaldesoxybenzoin hinsichtlich der Substitution durchaus gleich ist, von dem Acetylierungsgemisch selbst bei viertelstündigem Erwärmen auf 50—60° nicht verändert. Kurzes Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure bewirkte hier die Bildung einer Sulfosäure, $C_{21}H_{17}OSO_3H$. Auch alkalische Mittel bewirkten keine Kondensation.

Aus diesem Vergleich geht hervor, daß beim Benzaldesoxybenzoin die Addition der Essigsäure in 1,4-Stellung erfolgt; es bildet sich die Enolform des Acetoxybenzyldesoxybenzoins, deren Hydroxyl mit dem Orthowasserstoffatom des Phenyls als Wasser austritt, so daß sich ein Fünfring bildet, wie folgt:



Die Reaktion läßt sich übrigens auch als Anlagerung von Essigsäureanhydrid in 1,4-Stellung und Abspaltung von Essigsäure formulieren.[1])

[1]) Auch die beim Benzalacetophenon erwähnte Bildung dimolekularer Reduktionsprodukte unter Verkettung in β-Stellung zum Carbonyl spricht für 1,4-Addition. Vgl. J. Thiele und F. Henle, diese Annalen **347**, 293—294 (1906).

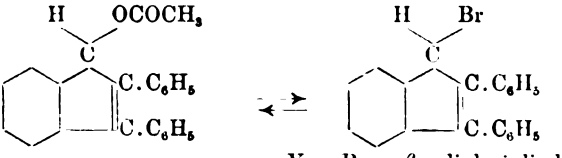
Digitized by Google

In ähnlicher Weise dürfte die innere Kondensation der von v. Miller untersuchten α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen aufzufassen sein.

Daß übrigens für die Leichtigkeit der Kondensation auch die Substitution sehr wesentlich mitspricht, haben schon v. Miller und Rohde hervorgehoben und einige Regeln darüber aufgestellt.[1]) Wie sehr es auf die Zahl der Phenyle ankommt, geht aus dem Vergleich unserer Versuche mit Benzaldesoxybenzoin und Benzalacetophenon hervor. Im Gegensatz zu dem leicht kondensierbaren Benzaldesoxybenzoin wird Benzalacetophenon von dem Acetylierungsgemisch unterhalb 90° nicht oder kaum verändert; bei höheren Temperaturen bilden sich Schmieren, welche nur amorphe Produkte ergeben. Ebenso gibt Dibenzalaceton[2]) mit Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure kein Indenderivat, sondern die Sulfosäure eines acetylierten Oxydationsproduktes.

Die Konstitution des Diphenylindenolacetats wird durch seine Überführung in Diphenylindon vermittelst der folgenden Reaktionen bewiesen.

Bromwasserstoff in Eisessig ersetzt das Acetoxyl durch Brom und man erhält ein gelbes α-Brom-β,γ-diphenylinden, $C_{21}H_{15}Br$ (V), das durch Silberacetat oder Natriumacetat wieder in Diphenylindenolacetat übergeht, wodurch die Anwesenheit eines Acetoxyls in diesem bewiesen ist.



V. α-Brom-β,γ-diphenylinden

Es wurde auch versucht, das Bromdiphenylinden direkt aus Benzaldesoxybenzoin durch Einwirkung von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 1831 (1889).

[2]) D. Vorländer u. M. Schroedter, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1490 (1903).

Digitized by Google

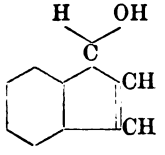
Acetylbromid und Schwefelsäure zu erhalten; der entstehende Körper zeigte zwar denselben Zersetzungspunkt wie Bromdiphenylinden (158°), gab aber bei der Mischprobe mit diesem eine starke Depression und erwies sich als Brombenzyldesoxybenzoin

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CHBr \end{array},$$

welches durch einfache Anlagerung von Bromwasserstoff an Benzaldesoxybenzoin entstanden war. Der Bromwasserstoff hat sich durch Umsetzung der Schwefelsäure mit dem Acetylbromid gebildet. Dementsprechend ließ sich Brombenzyldesoxybenzoin einfacher durch Einleiten von Bromwasserstoff in die Lösung des Benzaldesoxybenzoins gewinnen.

Da das Brom in β-Stellung zum Carbonyl steht, tritt es sehr leicht wieder mit dem α-Wasserstoffatom aus unter Rückbildung von Benzaldesoxybenzoin, am leichtesten bei kurzem Kochen mit Pyridin. Ebenso wirkt Kochen mit Essigsäure und Natriumacetat nur bromwasserstoff-abspaltend. Ein Versuch mit Schwefelsäure, Essigsäureanhydrid und Eisessig ergab in der Kälte keine wesentliche Veränderung, beim Erwärmen tiefergehende Zersetzung.

Es wurde ferner versucht, aus Bromdiphenylinden und feuchtem Silberoxyd ein Diphenylindenol bzw. das tautomere Hydrindon zu erhalten. Soweit überhaupt eine Reaktion eintrat, bildete sich neben Bromsilber jedoch nur etwas Harz. V. Grignard und Ch. Courtot[1]) haben kürzlich mitgeteilt, daß sie durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindung auf Inden unter gewissen Vorsichtsmaßregeln α-Indenol

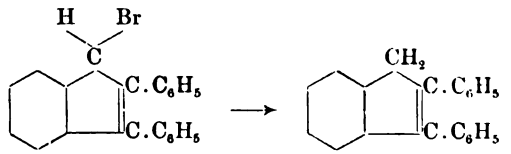


[1]) Compt. rend. 152, 272 (1911).

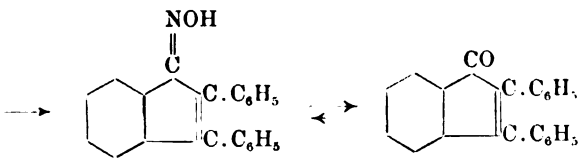
Digitized by Google

erhalten haben, ohne jedoch die näheren Bedingungen bisher anzugeben.

Reduziert man α-Bromdiphenylinden mit Zinkstaub und Eisessig, so gelangt man zu dem Diphenylinden $C_{21}H_{16}$ (VI). Die in demselben vorhandene Methylengruppe läßt sich mit Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat kondensieren; das entstehende Diphenylindonoxim (VII) läßt sich spalten unter Bildung von Diphenylindon (VIII), welches mit einem nach V. Meyer und H. Weil[1]) erhaltenen Präparat identisch war, wie auch ein aus letzterem hergestelltes Oxim mit dem genannten Diphenylindonoxim identifiziert wurde.



α-Bromdiphenylinden — VI. Diphenylinden



VII. Diphenylindonoxim — VIII. Diphenylindon

Das bei der Kondensation des Benzaldesoxybenzoins erhaltene *Isomere* des Diphenylindenolacetats vom Schmelzpunkt 170—172° ist gleichfalls monomolekular, gesättigt und diesem äußerlich sehr ähnlich, zeigt aber mit Diphenylindenolacetat gemischt starke Schmelzpunktsdepression und gibt im Gegensatz zu ihm keine glatte Reaktion mit Bromwasserstoff-Eisessig. Seine Konstitution ist noch aufzuklären. Gegen Licht sind beide Körper nicht ganz beständig, doch verliert das Isomere viel rascher seine rein weiße Farbe, während Diphenylindenolacetat auch im direkten Licht ziemlich haltbar ist. Auch nach viertelstündigem Erwärmen auf den Schmelzpunkt

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1281 (1897).

Digitized by Google

und raschem Abkühlen wurde keine gegenseitige Umwandlung bemerkt; längeres Erhitzen führte langsame Zersetzung herbei.

Die bei der Kondensation des Benzaldesoxybenzoins erhaltene Verbindung $C_{23}H_{20}O_3$, welche sich von dem Diphenylindenolacetat und seinem Isomeren durch den Mehrgehalt von einem Mol. Wasser unterscheidet, könnte man dem Reaktionsverlauf nach für das intermediäre Additionsprodukt von Essigsäure an Benzaldesoxybenzoin halten; doch ist es nach Schmelzpunkt und Mischprobe verschieden von dem aus Brombenzyldesoxybenzoin und Silberacetat herstellbaren Acetoxybenzyldesoxybenzoin. Beide Körper verhalten sich gleich indifferent gegen kochendes Pyridin, sowie gegen das kalte Acetylierungsgemisch. In Anbetracht der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome erscheint Stereoisomerie nicht ausgeschlossen.

Eine mit *Isobenzaldesoxybenzoin* (Schmelzp. 88—89°) ausgeführte Kondensation lieferte gleichfalls ein bei etwa 138—160° schmelzendes Gemisch, aus welchem ein Teil als Diphenylindenolacetat isoliert wurde, das mit dem aus (normalem) Benzaldesoxybenzoin (Schmelzp. 101 bis 102°) dargestellten identisch war.

Experimenteller Teil.

I. Reduktion des Benzalacetophenons.

Zu 5 g Benzalacetophenon, in 30 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, wird unter Kühlung mit Eiswasser und Rühren (Turbine) eine abgekühlte Mischung von 10 ccm Eisessig mit 5 ccm konz. Schwefelsäure langsam zugegeben, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbt. Unter fortgesetztem Kühlen und Rühren setzt man dann innerhalb einer halben Stunde 6 g Zinkstaub zu. Nach kurzem Stehen wird die rotbraune, schlammige Masse, in welcher noch viel unverbrauchtes Zink enthalten ist, in Eiswasser gegossen, der Niederschlag auf Ton getrocknet, mit Äther ausgekocht und dieser mit Kaliumcarbonat

Digitized by Google

getrocknet. Beim Verdunsten hinterbleibt ein brauner Lack, der nach dem Trocknen im Vakuum mit wenig Äther verrieben eine geringe Menge eines hellen Pulvers hinterläßt, welches rasch abgesaugt, mit wenig kaltem Äther gewaschen und auf Ton getrocknet bei 164—167° schmilzt. Das ätherische Filtrat gibt bei wiederholtem Eindunsten, Trocknen und Verreiben mit wenig Äther noch weitere kleine Mengen derselben Substanz, im ganzen etwa 0,4 g, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ein gelbliches Pulver vom Schmelzp. 168 bis 169° bilden.

0,2129 g gaben 0,6966 CO_2 und 0,1153 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{24}O$	Gef.
C	89,95	89,24
H	6,04	6,06

Wahrscheinlich liegt *Triphenylbenzoylcyclopenten* vor (vgl. Einleitung S. 62).

Die Substanz ist schwer verbrennlich wie die meisten in dieser Arbeit beschriebenen Körper.

Aus den Rückständen werden durch Vakuumsublimation Spuren weißer Nadeln vom Schmelzp. 113—115° gewonnen; sonst läßt sich aus dem Ätherextrakt keine krystallinische Substanz isolieren. Extrahiert man jedoch den Zinkschlamm noch mit Xylol, so fällt beim Erkalten *1,3,4,6-Tetraphenylhexan-1,6-dion* als weißes Pulver aus, welches nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Xylol bei 270° schmilzt. Die Mischung mit einem nach C. Harries und F. Hübner[1]) dargestellten Präparat vom gleichen Schmelzpunkt schmilzt gleichfalls bei 270°.

II. Versuche mit Benzaldesoxybenzoin.

Zur Darstellung des Benzaldesoxybenzoins.

Benzaldesoxybenzoin wurde nach der von A. Klages und E. Knoevenagel[2]) angegebenen und von H. Stobbe

[1]) Diese Annalen **296**, 327 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 447, 449 (1893).

Digitized by Google

und K. Niedenzu[1]) verbesserten Methode durch Kondensation von Desoxybenzoin mit überschüssigem Benzaldehyd mittelst Chlorwasserstoffs dargestellt. Das zunächst entstehende Chlorbenzyldesoxybenzoin zeigte nach sorgfältiger Reinigung nur in einem Falle den von Stobbe und Niedenzu angegebenen Schmelzp. 172°; bei den meisten Kondensationen wurden trotz genauen Arbeitens nach der Vorschrift bei 18—20° nur unscharf zum Teil unter Zersetzung schmelzende Produkte erhalten, deren Schmelzpunkte zwischen 140 und 162° schwankten. Eine Fraktion vom Schmelzp. 172° war durch keinerlei Umkrystallisieren daraus zu gewinnen; trotzdem ergab die Abspaltung von Salzsäure Benzaldesoxybenzoin. Da das Chlorbenzyldesoxybenzoin zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, kann es sich vielleicht um Gemische stereoisomerer Formen handeln.[2])

Schließlich haben wir einfach das rohe Chlorbenzyldesoxybenzoin mit viel Ligroin gewaschen und getrocknet; dann konnte ohne Rücksicht auf den Schmelzpunkt die Abspaltung von Chlorwasserstoff vorgenommen werden. Da aber unsere Präparate, auch das vom Schmelzp. 172°, nur schwierig und unvollständig mit Kalilauge reagierten, haben wir die Abspaltung von Chlorwasserstoff in glatter Weise mit Pyridin ausgeführt. Kocht man Chlorbenzyldesoxybenzoin 1—2 Stunden mit der fünffachen Gewichtsmenge Pyridin und gießt nach dem Erkalten in Wasser, so scheidet sich die berechnete Menge an rohem Benzaldesoxybenzoin aus, welches nach dem Trocknen und Umkrystallisieren aus Ligroin etwa 85 Proz. Ausbeute der Theorie ergibt. Das Produkt besteht fast ausschließlich aus den farblosen Nadeln des Benzaldesoxybenzoins, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzp. 101—102° zeigen; in geringer Menge scheiden sich die großen gelben

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3899 (1901).

[2]) Vgl. Klages und Knoevenagel, a. a. O. S. 448.

Digitized by Google

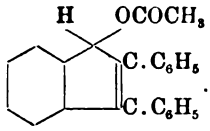
Krystalle des Isobenzaldesoxybenzoins vom Schmelzp. 88 bis 89° ab.

Kondensation des Benzaldesoxybenzoins.

4 g Benzaldesoxybenzoin werden in 60 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser und Rühren (Turbine) ein erkaltetes Gemisch von 20 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Schwefelsäure tropfenweise zugegeben, wobei sich die Flüssigkeit gelb färbt. Eine halbe Stunde nach Beginn des Versuchs wird in kalte Natriumsulfatlösung gegossen und der weiße Niederschlag nach dem Absitzen abfiltriert oder besser durch Schütteln mit Äther gelöst, der Äther mit Kaliumcarbonat getrocknet und verdunstet. Durch Abstreichen des Rückstandes auf Ton werden 3,0—3,8 krystallinische Substanz gewonnen, welche bei 138—160° schmilzt; sie ist leicht löslich in kaltem Benzol und Aceton, sowie in heißem Ligroin oder Eisessig. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol verändert sich der Schmelzpunkt nicht.

Zur *Trennung* wird das bei 138—160° schmelzende Gemisch am besten in etwas größeren Portionen aus Eisessig umkrystallisiert. Wendet man hierbei einen großen Überschuß an Eisessig (12 ccm auf 1 g) an, so erhält man bei ruhigem Erkalten, zweckmäßig unter Impfen, $^1/_5$ der Gesamtmenge sogleich in Form schöner, farbloser Nadeln, welche über 160° schmelzen und bereits fast reines Diphenylindenolacetat sind. Zeigt das Produkt einen zu niedrigen Schmelzpunkt, so löst man es nochmals, bis die Krystallisation in erwünschter Weise eintritt, was beim Impfen stets der Fall ist, doch muß man rechtzeitig abfiltrieren, sobald sich Spuren undeutlicher, kleinerer Krystalle beimengen. Aus dem übersättigten Filtrat fällt dann wieder ein Gemisch aus, welches, wie der aus der Mutterlauge gewonnene Rest, aus Eisessig unter beständiger Kontrolle der Schmelzpunkte fraktioniert krystallisiert wird.

Digitized by Google

β,γ-Diphenylindenolacetat, 

Dieses wird aus den ersten Fraktionen durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol vom konstanten Schmelzp. 166—167° erhalten.

I. 0,1367 g gaben 0,4253 CO_2 und 0,0661 H_2O.
II. 0,1298 g „ (in Gegenwart von Zinkstaub dargestellt) 0,4036 CO_2 und 0,0639 H_2O.
0,2932 g gaben in 8,26 g Aceton 0,20° Siedep.-Erhöhung.

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2$	Gef. I	II
C	84,63	84,85	84,80
H	5,56	5,42	5,51
M	326	305	

Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure tritt eine nicht besonders charakteristische grünstichig gelbe Färbung auf. Durch Einwirkung von Alkalien entsteht ein nicht krystallisierendes zähes Öl. Von Permanganat und Soda wird das Diphenylindenolacetat trotz seiner Doppelbindung nur sehr langsam angegriffen; das ist jedoch in anbetracht der beiden benachbarten Phenyle nicht auffallend.[1]) Auch Benzaldesoxybenzoin entfärbt Permanganat zwar nach einigen Sekunden, aber doch nicht momentan.

Isomeres, $C_{23}H_{18}O_2$.

Dieses wird aus den leichter löslichen Fraktionen erhalten und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig konstant bei 170—172°. Die Mischprobe mit Diphenylindenolacetat begann bei 141° zu schmelzen.

I. 0,1282 g gaben 0,3974 CO_2 und 0,0638 H_2O.
0,2593 g „ in 7,30 g Aceton 0,215° Siedep.-Erhöhung.
II. 0,1863 g „ „ 8,58 g „ 0,129° „ „ .

[1]) Vgl. z. B. Pyrocinchonsäureanhydrid, Tetraphenyläthylen und das höher schmelzende der beiden Dinitrophenyläthylene.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_2$	Gef. I	II
C	84,63	84,54	—
H	5,56	5,57	—
M	326	284	290

Mit konz. Schwefelsäure entsteht dieselbe Färbung wie beim Diphenylindenolacetat. In kaltem Äther ist die Substanz leicht, aber nicht so spielend löslich wie Diphenylindenolacetat. Im Gegensatz zu Diphenylindenolacetat gibt sie keine glatte Reaktion mit Eisessig-Bromwasserstoff. Gegen Permanganat und Soda verhält sie sich wie ein gesättigter Körper.

α-Brom-β,γ-diphenylinden (Formel V).

1 g Diphenylindenolacetat wird mit 50 ccm bromwasserstoffgesättigtem Eisessig am besten im Einschmelzrohr 1 Stunde auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten ist das schwerer lösliche Bromdiphenylinden zum größten Teil in prachtvollen gelben Säulen auskrystallisiert (0,7 bis 1,0 g). Dieselben sind bereits fast rein. Die Mutterlauge wird in Natriumsulfatlösung gegossen und gibt beim Umschütteln leicht filtrierbare braune Flocken, welche aus Alkohol krystallisiert noch eine geringe Menge derselben Substanz ergeben. Man erhält das Bromdiphenylinden durch Umkrystallisieren aus Alkohol in spröden gelben Krystallen oder durch vorsichtiges Ausspritzen aus Aceton mit Wasser in weichen hellgelben Nädelchen, beide vom Zersetzungsp. 158°.

0,1194 g gaben 0,3166 CO_2, 0,0487 H_2O und 0,0280 Br.

	Ber. für $C_{21}H_{15}Br$	Gef.
C	72,61	72,32
H	4,56	4,35
Br	23,04	23,45

Umwandlung in das Acetat. 1. Bromdiphenylinden wird mit Natriumacetat und Eisessig im Einschmelzrohr erwärmt. Nach 17 stündigem Erhitzen auf 100—125° ergibt die Aufarbeitung Nädelchen, welche nach Schmelzpunkt und Mischprobe Diphenylindenolacetat sind.

Digitized by Google

2. Leichter gelingt die Reaktion folgendermaßen: 0,5 g Bromdiphenylinden werden unter Erwärmen in 20 ccm Eisessig gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit 0,3 g (ber. 0,24 g) Silberacetat in 40 ccm heißem Eisessig versetzt. Sofort entsteht eine weiße Trübung. Nach halbstündigem Erwärmen unter öfterem Umschwenken wird vom Bromsilber abfiltriert, das Filtrat mit Wasser gefällt und abgesaugt. Der Niederschlag gibt, aus Alkohol umkrystallisiert, die farblosen Nadeln des Diphenylindenolacetats (Schmelzpunkt, Mischprobe).

Brombenzyldesoxybenzoin, $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CHBr \end{matrix}$.

1. 4 g Benzaldesoxybenzoin werden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in 5 ccm Acetylbromid gelöst und unter Umschwenken in einer Kältemischung mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 20 Minuten beginnt die Ausscheidung von Krystallen, welche nach 2 Stunden abgesaugt und mit trocknem Äther gewaschen werden. Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn das überschüssige Bromacetyl vorsichtig mit Eis zersetzt wird. Beim Umkrystallisieren aus viel Alkohol werden büschelförmig angeordnete farblose Nadeln erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 158° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind gesättigt gegen Permanganat und Soda. Die Konstitution folgt aus der Bildung von Benzaldesoxybenzoin durch Abspaltung von Bromwasserstoff (s. unten).

I. 0,1232 g gaben 0,3126 CO_2, 0,0527 H_2O und 0,0269 Br.
II. 0,1778 g „ 0,0918 AgBr.

	Ber. für $C_{21}H_{17}OBr$	Gef. I	Gef. II
C	69,04	69,20	—
H	4,66	4,78	—
Br	21,92	21,83	21,97

Die Substanz ist leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, heißem Eisessig und Ligroin, mäßig löslich in kaltem Benzol und heißem Alkohol, schwerlöslich

Digitized by Google

in Äther und kaltem Alkohol. Mit konz. Schwefelsäure tritt erst nach einigem Schütteln oder beim Erwärmen eine schmutzig blaugrüne Färbung auf.

2. 10 g Benzaldesoxybenzoin werden in 150 ccm kaltem Benzol gelöst und trocknes Bromwasserstoffgas eingeleitet. Nach $^1/_2$—1 Stunde erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei, welcher abgesaugt und mit Benzol gewaschen wird. Die Krystalle (12 g) sind nach Schmelzpunkt und Mischprobe mit den nach 1. dargestellten identisch.

Abspaltung von Bromwasserstoff. 1 g mit Acetylbromid hergestelltes Brombenzyldesoxybenzoin wurde mit 10 ccm Pyridin eine halbe Stunde gekocht und mit Wasser gefällt; das entstehende Benzaldesoxybenzoin wurde durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert. Eine andere Probe Brombenzyldesoxybenzoin wurde mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, die filtrierte Lösung im Vakuum abdestilliert und der Rest durch Wasserzusatz zum Erstarren gebracht. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin wurde Benzaldesoxybenzoin erhalten (Schmelzpunkt, Mischprobe).

Acetoxybenzyldesoxybenzoin, $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.CH.OCOCH_3 \end{matrix}$.

3 g Brombenzyldesoxybenzoin werden mit 1,38 g Silberacetat in 100 ccm Eisessig suspendiert und 4 Stunden unter Zusatz von Glasperlen geschüttelt, vom Bromsilber abfiltriert und in Natriumsulfatlösung gegossen. Der Niederschlag löst sich in sehr wenig heißem Eisessig und krystallisiert beim Reiben während des Erkaltens. Die auf Ton getrockneten Krystalle geben aus Ligroin farblose Säulen, welche nach viermaligem Umkrystallisieren konstant bei 127,5—128,5° schmelzen.

0,0933 g gaben 0,2741 CO_2 und 0,0513 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_3$	Gef.
C	80,20	80,12
H	5,86	6,15

Digitized by Google

Beim Verreiben mit konz. Schwefelsäure entsteht eine intensive Grünfärbung. Durch Kochen mit Pyridin wird keine Essigsäure abgespalten.

Eine Probe wurde mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure bei 0° eine halbe Stunde digeriert und die farblose Lösung dann in Natriumsulfatlösung gegossen. Der entstehende Niederschlag erwies sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin durch Schmelzpunkt und Mischprobe als unverändertes Acetoxybenzyldesoxybenzoin.

Isomeres, $C_{23}H_{20}O_3$.

Es wurde bei der Kondensation des Benzaldesoxybenzoins aus einer der mittleren Fraktionen des entstehenden Gemisches in geringer Menge erhalten und schmolz scharf, aber je nach der Art des Erhitzens bei wechselnden Temperaturen zwischen 140 und 171° unter Gasentwicklung zu einer grünlichen Schmelze. Die Mischprobe mit dem aus Brombenzyldesoxybenzoin und Silberacetat erhaltenen Acetoxybenzyldesoxybenzoin zeigte Schmelzpunktsdepression.

0,1078 g gaben 0,3159 CO_2 und 0,0554 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_3$	Gef.
C	80,20	79,92
H	5,86	5,75

Die Löslichkeit in Alkohol ist wesentlich geringer als beim Diphenylindenolacetat und seinem Isomeren und kann vielleicht zur Trennung dienen. Beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure entsteht zunächst gar keine, dann eine grünliche Färbung, welche bald mißfarbig wird. Nach der Behandlung mit kochendem Pyridin sowie kaltem Acetylierungsgemisch wird nur unveränderte Substanz wiedergewonnen.

β,γ-Diphenylinden (Formel VI).

3 g Bromdiphenylinden werden in 150 ccm warmen Eisessig eingetragen und ohne Rücksicht auf Ungelöstes

Digitized by Google

innerhalb 15 Minuten 1,2 g Zinkstaub bei 50—80° eingetragen, wobei sich die anfangs gelbe Lösung entfärbt; nach dem Erkalten wird filtriert und in Natriumsulfatlösung eingegossen Der beim Schütteln sich zusammenballende Niederschlag wird abfiltriert oder ausgeäthert, der Äther mit Kaliumcarbonat getrocknet und verdunstet (2,0 g). Der in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Kohlenwasserstoff krystallisiert in unreinem Zustande ziemlich schlecht; nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus sehr wenig Eisessig oder Petroläther erhält man ihn aber in schönen, fast farblosen Säulen vom konstanten Schmelzp. 108—109°, welche sich bei längerem Stehen oberflächlich gelbbraun färben. Mit konz. Schwefelsäure geben sie eine äußerst intensive, prachtvoll dunkelgrüne Färbung.

0,0925 g gaben 0,3185 CO_2 und 0,0536 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}$	Gef.
C	93,99	93,91
H	6,01	6,48

β,γ-Diphenylindonoxim (Formel VII).

1. *Aus Diphenylinden.* 1 g Diphenylinden wird in 30 ccm absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und bei mäßiger Temperatur (etwa 50°) 1,9 ccm Amylnitrit und eine Lösung von 0,9 g Natrium in 10 ccm Alkohol zugegeben. Falls beim Erkalten etwas unverändertes Ausgangsmaterial ausfällt, wird nochmals bis zur Lösung erwärmt. Nach einigem Stehen wird in Wasser gegossen, wobei das braune Oxim ausfällt und durch Ausäthern gewonnen wird (1 g). Es wird zweimal aus Xylol umkrystallisiert und schmilzt dann unter Zersetzung bei 253—255°, je nach Art des Erhitzens etwas verschieden.

Es besteht aus kurzen, dicken, gelbbraunen Säulen. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine intensiv rotbraune Färbung. Für die Stickstoffbestimmung stand nur eine geringe Menge zur Verfügung.

Digitized by Google

0,0592 g gaben 2,65 ccm Stickgas bei 19° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{15}ON$	Gef.
N	4,71	5,09

2. *Aus Diphenylindon.* 1,5 g aus Phenylessigsäuremethylester und Benzophenonchlorid hergestelltes Diphenylindon[1]) vom Schmelzp. 150° wird in 20 ccm heißem Benzol gelöst und eine durch Fällen von alkoholischem Hydroxylaminchlorhydrat mit Natriumalkoholat erhaltene Lösung von etwa 2 g (ber. 0,18 g) freiem Hydroxylamin in 60 ccm absolutem Alkohol zugesetzt. Nach fünfstündigem Kochen auf dem Wasserbad unter Rückfluß wird mit Wasser und etwas Äther versetzt, die dunkelbraune ätherisch-benzolische Schicht mit Chlorcalcium getrocknet und verdunstet. Durch Auskochen mit wenig Ligroin wird das unveränderte Diphenylindon (etwa die Hälfte) herausgelöst. Das hinterbleibende Oxim besteht nach dem Umkrystallisieren aus Xylol aus den kurzen, gelbbraunen Säulen, welche mit Schwefelsäure die erwähnte rotbraune Färbung geben, bei 250° unter Zersetzung schmelzen und mit dem aus Diphenylinden dargestellten Präparat identisch sind (Mischprobe).

Spaltung des Diphenylindonoxims.

0,2 g aus Diphenylinden gewonnenes Oxim werden mit 50 ccm bromwasserstoffhaltigem Eisessig, in welchem etwas Kupferoxyd gelöst ist, 5 Stunden unter Rückfluß gekocht, in Wasser gegossen, filtriert und die auf Ton getrocknete dunkle Masse mit wenig Ligroin ausgekocht. Aus der Lösung krystallisieren prächtige orangerote Krystalle, welche sich durch ihre Farbe, ihre smaragdgrüne Färbung mit Schwefelsäure, den Schmelzp. 150 bis 151° und die Mischprobe als identisch mit dem nach V. Meyer und H. Weil dargestellten Diphenylindon erweisen.

[1]) V. Meyer u. H. Weil, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1281 (1897).

Digitized by Google

Benzyldesoxybenzoinsulfosäure, $C_{21}H_{17}OSO_3H$.

1 g Benzyldesoxybenzoin wird mit 5 ccm konz. Schwefelsäure im Reagensglas schnell vermischt, sodann unter fortwährendem Umrühren 1 Minute in ein siedendes Wasserbad getaucht, schnell abgekühlt und in Eiswasser gegossen. Die als zähe Masse abgeschiedene Sulfosäure löst sich beim Umrühren wieder auf und läßt sich durch Natriumsalze oder Natronlauge in Form ihres Natriumsalzes fällen, welches in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich ist.

Das im Vakuum über Schwefelsäure zur Konstanz getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch.

0,1974 g gaben 0,0359 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_4SNa$	Gef.
Na	5,93	5,89

Die freie Sulfosäure wird aus ihrer wäßrig-schwefelsauren Lösung durch Ätherzusatz erhalten, wobei sie sich als mittlere ölige Schicht, vielleicht in Form einer Ätherverbindung, zwischen Äther und Wasser ausscheidet. Sie erstarrt nach der Trennung beim Stehen langsam zu einer talgähnlichen Masse, welche unter dem Mikroskop verwachsene Nädelchen zeigt. Ihre wäßrige Lösung gibt mit fast allen Metallsalzen, auch denen des Ammoniums, schwerlösliche, gut krystallisierende Niederschläge.

Digitized by Google

Zum Verlauf der intramolekularen Umlagerungen bei den Alkylbromiden;

von *Arthur Michael* und *Fritz Zeidler.*

[Zweite Abhandlung.][1])

(Eingelaufen am 15. Juli 1912.)

Die Umlagerung des primären Isobutylbromids in das tertiäre Derivat sowie der Verlauf derartiger Erscheinungen bei verwandten Körpern sind Gegenstand wiederholter Untersuchungen gewesen. Die dabei gefundenen Resultate stehen aber zum Teil in großem Widerspruch zueinander. So fand Eltekoff[2]), daß im flüssigen Zustand die Isomerisation des Isobutylbromids bei 145° beginnt und daß nach 40stündigem Erhitzen bei dieser Temperatur sich nur 3,7 Proz. umgewandelt haben, während nach Michael und Leupold[3]) diese Umsetzung schon bei 92—95° ihren Anfang nimmt und bei 140° nach einer Stunde zu der Bildung von etwa 54 Proz. tertiärem Produkt führt. Weiter beobachteten Menschutkin und Konowalow[4]) bzw. Konowalow[5]) bei den Dampfdichtebestimmungen von tertiären Butyl- und Amylderivaten eine katalytische Beeinflussung der Dissoziationsverhältnisse durch Glas, Asbest usw.; dagegen konnten Meyer und Pond[6]) durch die beschriebenen Katalysatoren keinerlei Dissoziationswirkung hervorrufen. Ebenso wurde von Michael und Leu-

[1]) Erste Abhandlung, diese Annalen **379**, 263 (1911).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 1258 (1873).
[3]) Diese Annalen **379**, 271 (1911).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1361 (1884).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2808 (1885).
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1623 (1885).

Digitized by Google

pold[1]) bei den Dampfdichtebestimmungen der tertiären und Isoalkylderivate in keinem Falle eine katalytische Beeinflussung festgestellt, wohingegen Brunel[2]), der ebenfalls in letzter Zeit die intramolekulare Umlagerung zwischen Iso- und Tertiärbutylbromid untersuchte, in Analogie mit Konowalow zu der Ansicht gelangte, daß die Dissoziations- und Umlagerungsgeschwindigkeit starker Veränderungen durch katalytische Wirkungen fähig ist.

In Anbetracht so widersprechender Ergebnisse verschiedener Forscher erschien es angezeigt, bei der weiteren Bearbeitung der vorliegenden Probleme zunächst die Frage zu untersuchen, inwieweit der Verlauf der Umlagerung durch den Grad der Reinheit des Alkylhalogenids eine Beeinflussung erfährt. Es zeigte sich nun dabei alsbald, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit des flüssigen Isobutylbromids bei mäßiger Temperatur in großem Maße von der Reinheit des Präparats abhängig ist, weshalb Erhitzungsversuche mit nach verschiedenen Methoden dargestellten Bromidpräparaten unternommen wurden. Die Versuche ergaben, daß die meisten Methoden zur Alkylbromiddarstellung nicht ausreichend sind, ein völlig reines, von Spuren von Beimengungen freies Isobutylbromid zu erlangen.

Die Darstellung des Isobutylbromids wurde zuerst nach der Methode von Norris[3]) unternommen, durch langsame Destillation des Alkohols mit Bromwasserstoffsäure. Die auf diese Weise erhaltenen Präparate zeigten trotz wiederholter fraktionierter Destillation über Perlen einen unscharfen Siedepunkt und gaben eine geringe, größtenteils aus Diisobutylen bestehende höhersiedende Fraktion. Von dieser Beimengung ließen sie sich durch Destillation nicht völlig befreien, denn sie entfärbten

[1]) Diese Annalen **379**, 267 (1911).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1000 (1911) und diese Annalen **384**, 245 (1911).

[3]) Amer. chem. Journ. **38**, 641 (1907).

Digitized by Google

eine tropfenweise hinzugefügte Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff. Die Bildung des Diisobutylens trat in noch größerem Maße ein, als der Alkohol mit Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt wurde.

Die Diisobutylen enthaltenden Isobutylbromide zeigten nun beim Erhitzen im Xyloldampf eine äußerst geringe Neigung zur Umlagerung, die auch bei längerem Erhitzen sich nicht vermehrte. Durch Ausschütteln mit Kaliumpermanganat wurde eines dieser Präparate von dem beigemengten Diisobutylen befreit. Das so gereinigte Produkt zeigte einen wesentlich besseren Siedepunkt und beim Erhitzen im Xyloldampf eine bedeutende Zunahme der Umlagerungsgeschwindigkeit, die auch im regulären Verhältnis zu der Erhitzungsdauer stand. Da nach Butlerow[1]) bei der Oxydation des Diisobutylens durch Permanganat das Oxoktenol gebildet wird, das, wie das Auftreten des campherartigen Geruchs dieses Körpers andeutete, trotz seines hohen Siedepunktes (178°), in Spuren in dem Isobutylbromid haften blieb, erschien es vorteilhafter, das Diisobutylen durch Bromzusatz in das hochsiedende Dibromid zu verwandeln. Von diesem Produkt wurde das Präparat durch Destillation befreit. Das so erhaltene Isobutylbromid zeigte nun eine noch größere Umlagerungsgeschwindigkeit und ebenfalls Zunahme im Verhältnis zur Dauer des Erhitzens.

Um die Schwierigkeit der Reindarstellung des Bromwasserstoffs zu vermeiden, wurde die Bereitung des Isobutylbromids analog der des Äthylbromids nach der Vorschrift von Erdmann[2]) aus Isobutylalkohol, chemisch reinem Bromkalium und Schwefelsäure versucht. Das hierbei in schlechter Ausbeute erhaltene Bromid gab eine starke Reaktion auf Diisobutylen und zeigte nach einstündigem Erhitzen fast gar keine Um-

[1]) Jahresber. 1882, 401.

[2]) Vgl. Bender-Erdmann, Chemische Präparatenkunde II, 37.

Digitized by Google

lagerung und nach 3 Stunden die geringe Bildung von nur $1^1/_2$ Proz. an tertiärem Derivat.

Die besprochenen Methoden sind also ungeeignet, um ein reines Isobutylbromid darzustellen. Bessere Ergebnisse wurden bei der Gewinnung des Bromids durch Sättigen des Alkohols mit Bromwasserstoff und darauffolgendes Erhitzen bei 100° erzielt. Das bei diesem Verfahren resultierende Bromid enthielt kein Diisobutylen; doch war es trotz wiederholter Destillation zunächst nicht möglich, eine einheitlich siedende Fraktion aus dem Produkt zu isolieren, da stets ein höhersiedender Anteil auftrat. Die in der Hauptmenge innerhalb 0,1° siedende Fraktion wurde zu den Umlagerungsversuchen benutzt. Es zeigte sich, daß die Umwandlung in das tertiäre Isomere zwar bei mäßiger Temperatur stattfand, die Werte aber schwankten, z. B. im Xyloldampf zwischen 12 und 24 Proz. Trotz vielstündigem Erhitzen war es nicht möglich, eine regelmäßige Fortführung der Umlagerung zu erreichen und die Reaktion schien einen Stillstand erreicht zu haben. Mit dem Steigern der Temperatur jedoch wurde die Trägheit gegenüber der Isomerisation überwunden, aber erst im Isoamylbenzoatdampf (262°) erreichte das Produkt schnell den Grenzzustand der Umlagerung.

Dasselbe resistente Verhalten gegenüber der Umwandlung beim Erhitzen im Xyloldampf wurde bei zwei weiteren Präparaten konstatiert, die nach derselben Methode dargestellt wurden, das eine Mal unter Anwendung von Brom „Kahlbaum", das andere Mal mit einer neuen Lieferung Isobutylalkohol als Ausgangsmaterial. In beiden Fällen resultierten Produkte, die keinen scharfen Siedepunkt hatten. Sie schienen Nebenprodukte zu enthalten, die sich durch die Destillation nicht abtrennen ließen.

Als die zwei letzten Präparate nach mehrmonatelangem Stehen in braunen Stöpselflaschen einer erneuten fraktionierten Destillation unterworfen werden sollten,

Digitized by Google

zeigte sich, daß sie nach dem Hinzufügen von Phosphorpentoxyd[1]) Bromwasserstoff abgaben und noch dazu nun anscheinend tertiäres Isomeres enthielten.

Sie wurden deshalb einer nochmaligen Reinigung mit Wasser unterzogen und dann durch eine hohe Hempelsche Säule destilliert. In beiden Fällen wurden jetzt Präparate erhalten, die mit ganz geringem Vorlauf und fast gar keinem höher siedenden Anteil zwischen 0,2 Graden übergingen. Die mit diesen Produkten unternommenen Erhitzungsversuche zeigten nun im Xyloldampf eine viel größere Umwandlungsgeschwindigkeit, bei dem mit Brom „Kahlbaum" dargestellten Bromid war die Isomerisation schon nach einer Stunde dem Grenzzustand nahe und hatte diesen nach zwei weiteren Stunden völlig erreicht.

Die ursprünglichen Präparate, die eine große Umwandlungsträgheit besaßen, enthielten also offenbar eine Beimengung, die durch die ersten Reinigungen nicht entfernt worden war. Die so erhaltenen Präparate zeigten nach 2 Monaten im braunen Exsiccator nicht die Wasserprobe auf tertiäres Bromid, trotzdem siedeten sie wieder unscharf und die Destillate enthielten nun tertiäres Produkt. Es hatte also, anscheinend während der Destillation, eine teilweise Umlagerung stattgefunden.

Bei den weiteren Versuchen zur Reindarstellung des Isobutylbromids wurde nun die Methode des direkten Einleitens des aus dem Generator kommenden Bromwasserstoffs in den Alkohol aufgegeben, da hierbei stets Phosphine[2]) gebildet werden, die beim Sättigen des Alkohols mit in diesen übergehen und möglicherweise zur Bildung von Nebenprodukten führen, wenn auch in den oben beschriebenen Bromiden nach der Destillation die Gegenwart von Phosphor nicht nachgewiesen werden

[1]) Reines Isobutylbromid zeigt auch nach wochenlangem Stehen über Phosphorpentoxyd keine Spuren von Zersetzung, wie durch Versuche ermittelt wurde.

[2]) Vgl. Richardson, Journ. chem. Soc. 51, 806 (1887).

Digitized by Google

konnte. Dagegen konnte durch Erhitzen wäßriger Bromwasserstofflösung ein phosphorfreier und reinerer Bromwasserstoff erhalten werden. Fernerhin wurde der Alkohol mit der Säure nur auf 75—80°[1]) erhitzt, um das Auftreten von etwaigen Diisobutylenspuren zu verhindern und die Möglichkeit der Bildung des entsprechenden Chlorids aus eventuell im Brom vorhandenen Spuren von Chlor noch unwahrscheinlicher zu machen, da die Chlorwasserstoffsäure, wie weiter unten mitgeteilt wird, erst bei etwa 120° substituierend auf den Isobutylalkohol einwirkt. Es wurde bei dieser Darstellung nach einer Destillation über eine kurze Perlensäule ein Produkt erhalten, das in der Hauptmenge innerhalb 0,4° siedete und nach einstündigem Erhitzen im Xyloldampf eine Umwandlung von etwa 15 Proz. zeigte. Die Reinigung des Bromids durch fraktionierte Destillation über eine 30 cm hohe Hempelsche Säule wurde nun fortgesetzt und nach mehrfacher Wiederholung der Operation wurde ein zwischen 91,85—92° (762,2 mm) beinahe konstant siedendes Präparat erhalten, das im Xyloldampf schon nach einer Stunde zuweilen den Grenzzustand nahezu erreichte. Nach 6 Wochen im braunen Exsiccator destillierte dieses Produkt nun zwischen 90—92,1° (763,5 mm), nach der Behandlung mit Wasser wurde aber wieder ein fast konstant siedendes Präparat gewonnen. Dieses wurde zuletzt aus einem nur aus Glas bestehenden Fraktionierapparat destilliert, da es scheint, daß Spuren flüchtiger Substanzen durch das Isobutylbromid dem Korkmaterial entzogen wird. Dieses Präparat zeigte im Xyloldampf ebenfalls eine sehr große Umlagerungsfähigkeit zum tertiären Derivat. Aus diesen und den vorhergehenden Beobachtungen scheint es hervorzugehen, daß das Isobutylbromid in gewissem, allerdings nicht festgestelltem Zustande bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke, sogar selbst beim Stehen bei Zimmer-

[1]) Vgl. Michael und Leupold, diese Annalen 379, 293 (1911).

Digitized by Google

temperatur teilweise in tertiäres Bromid umgewandelt wird.

Unsere sämtlichen Versuche ergaben demnach, daß je reiner das dargestellte Isobutylbromid ist, umso schneller auch die Umlagerung bei mäßiger Temperatur erfolgt. Um nun in der Tat einen hemmenden Einfluß gewisser Körper auf die Isomerisationsgeschwindigkei experimentell nachzuweisen, wurden Präparate von dem reinsten Bromid mit geringen Zutaten von Diisobutylen, Iso- und tertiärem Butylalkohol im Xyloldampf erhitzt. Alle diese Versuche zeigten übereinstimmend ein überraschend großes Zurückgehen der Umwandlungsgeschwindigkeit, ja, der tertiäre Butylalkohol war sogar imstande, bei einem Prozentgehalt von 3,7 Proz. überhaupt jegliche Umlagerung zu verhindern.

Da Spuren des Kohlenwasserstoffes, wenn einmal vorhanden, aus den Bromiden durch fraktionierte Destilation unmöglich zu entfernen sind, so folgt daraus, daß Präparate, die solche Beimengung im Rohprodukt enthalten, zur Darstellung von reinen Bromiden nicht verwendbar sind.

Die Unterschiede in der Umlagerungsgeschwindigkeit zeigten sich hauptsächlich bei den niedrigen Temperaturen (Xyloldampf), dagegen ergab ein bei dieser Temperatur noch sehr träges Produkt bereits im Anilindampf eine regelmäßige Zunahme und erreichte bei 262° in derselben Zeit den Grenzzustand wie das am reinsten erhaltene und bei mäßiger Temperatur sich schnell isomerisierende Präparat.

Die antikatalytischen Hinderungen werden also in höheren Wärmegraden leicht überwunden. Die intramolekulare Umlagerungserscheinung des Isobutylbromids erwies sich in der Tat als eine so ungemein sensible Reaktion, daß es bisher unmöglich war, stets übereinstimmende Resultate zu bekommen. Trotzdem die Erhitzungsgefäßchen, in denen die Versuche unternommen wurden, mit peinlichster Sorgfalt gereinigt, getrocknet und unter Ab-

Digitized by Google

schluß von Luftfeuchtigkeit mit einem Syphonapparat gefüllt wurden, zeigte doch hin und wieder die Flüssigkeit in manchen Gefäßen nach dem Erhitzen eine schwache, manchmal eben merkliche Bräunung, eine Erscheinung, die fast immer von einem Rückgang der Isomerisationsgeschwindigkeit begleitet wurde.

Die Bedingungen, die solche Abweichungen in den Werten verursachen, entziehen sich vorläufig noch der Kontrolle; es scheint die Möglichkeit offen, daß sie im Zusammenhang mit unendlich kleinen Verunreinigungen stehen, die bei der experimentellen Handhabung mit unterlaufen. Die Umlagerung, die bei den reinen Produkten schon nach einstündigem Erhitzen im Wasserdampf etwa 8 Proz. beträgt, erreicht bei höheren Temperaturen sehr bald einen Grenzzustand mit etwa 76 Proz.[1]) an tertiärem Derivat, der ebenfalls erhalten wurde, als bei den Erhitzungsversuchen von dem tertiären Butylbromid ausgegangen wurde.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Körpers diente der tertiäre Butylalkohol, der seines hoch liegenden Schmelzpunkts wegen leicht rein erhalten werden kann. Durch Schütteln dieses Alkohols mit konz. Bromwasserstoffsäure wurde ein Bromid gewonnen, das in einem Falle zwischen 0,3, bei einer anderen Präparation zwischen 0,4° siedete. Die Isomerisation des tertiären Bromids erfolgte im Xyloldampf nur unmerklich, ging bei 184° sehr langsam vor sich und erreichte erst bei 262° nach einstündigem Erhitzen seinen Grenzzustand mit einem Gehalt von etwa 24 Proz. am Isoderivat.[2])

Die Darstellung des tertiären Butylbromids wurde

---

[1]) Der in der vorliegenden Arbeit gefundene Wert für den Grenzzustand liegt um etwa 1,5 Proz. höher als der Mittelwert der früher von Michael und Leupold [diese Annalen **379**, 280 (1911)] erhaltenen Zahlen; doch glauben wir nicht, daß die Ermittelung des Grenzwertes auf größere Genauigkeit Anspruch machen kann.

[2]) Vgl. Michael u. Leupold, diese Annalen **379**, 315 (1911).

Digitized by Google

auch nach Roozeboom[1]) aus dem Isobutylen, das ebenfalls leicht rein zu erhalten ist, unternommen. Dieses Produkt hatte einen scharfen und fast konstanten Siedepunkt und erwies sich bei der Analyse als 100 prozentig. Auffallenderweise hatte dieses augenscheinlich reinere Präparat nach zweistündigem Erhitzen auf 262° seinen Grenzzustand noch nicht erreicht.

Sehr bemerkenswert ist, daß das dem Isobutylbromid entsprechende Chlorderivat eine außerordentlich geringe Umlagerungsfähigkeit aufwies. Seine Darstellung erfolgte durch Sättigen des Isobutylalkohols mit chemisch reinem Chlorwasserstoff und darauffolgendes Erhitzen auf 120° im zugeschmolzenen Rohr. Wie schon von Freund[2]) beobachtet wurde, entsteht hierbei auch das tertiäre Derivat und zwar nach unseren Ergebnissen in diesem Falle zu etwa 18 Proz. Das Isobutylchlorid zeigte selbst nach dreistündigem Erhitzen auf 262° nur eine sehr geringe Isomerisation und erst bei 306° trat eine langsam zunehmende Umwandlung in das tertiäre Derivat ein.

Die Hauptergebnisse, zu denen Brunel in seiner Untersuchung gelangt ist, gipfeln in den folgenden Punkten. „Die Dissoziations- (und Umlagerungs-)geschwindigkeit des Iso- bzw. des Tertiärbutylbromids ist *starker Veränderung durch katalytische Wirkungen fähig*“[3]), „*derselbe Katalysator wirkt aber nicht gleich stark auf das Verhalten der beiden Bromide*“[4]) und „*die Oberfläche der Flüssigkeitsphase, wenn dieselbe vorhanden ist, übt einen starken katalytischen Einfluß aus,* scheinbar aber viel mehr *auf die Dissoziations- und Vereinigungsgeschwindigkeit* als auf die Umlagerung als solche.“[5]) Diese theoretischen Folgerungen sind aus 16 Versuchen gezogen, die aber

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2336 (1881).
[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **12**, 32 (1875).
[3]) Diese Annalen **384**, 251 (1911).
[4]) Diese Annalen **384**, 253 (1911).
[5]) Diese Annalen **384**, 254 (1911).

Digitized by Google

untereinander Widersprüche aufweisen. So findet z. B. bei den 9 Versuchen mit Isobutylbromid in Tabelle I bei konstanter Temperatur eine Abnahme, in Tabelle VII zuerst Zunahme dann Beständigkeit der Dissoziation statt; in Tabelle II mit der Temperaturabnahme ein Steigen, in Tabelle III unter dieser Bedingung eine nur unmerkliche Abnahme, in Tabelle IV eine bedeutende Abnahme statt. Beim Steigen- und dann Fallenlassen der Temperatur erfolgt in Tabelle V Zu- und dann rasche Abnahme, während in VIII sehr langsame Abnahme vor sich geht. Tabelle VI zeigt Abnahme, Steigen und dann wieder Abnahme der Dissoziation und Tabelle IX wiederum bei rascher Temperaturzunahme eine nur geringe Volumänderung.

Der katalytische Einfluß der Flüssigkeitsoberfläche auf die Dissociations- und Vereinigungsgeschwindigkeit ist beim Isobutylbromid nicht mit genügender Sicherheit nachgewiesen worden. Zum Beweis der Erscheinung hebt Brunel hervor, daß nach Tabelle IV vor der Erscheinung der Flüssigkeit eine Abnahme der Dissoziation um 0,9 Proz. in 6 Min., bei Gegenwart derselben um 5,6 Proz. in 17 Min. stattfand. In Tabelle V fand aber bei gleicher Reinigung des Ballons und ohne Anwesenheit von Flüssigkeit eine Abnahme von 27 Proz. in 30 Min. statt. Nach Tabelle VI ging vorher eine Vereinigung von 1 Proz. in 10 Min., nachher von 15 Proz. in 60 Min. vor sich: aber in derselben Versuchsreihe fiel die Dissoziation bei sehr hoher Temperatur um 4,1 Proz. in 21 Min. Das letzte Beispiel bietet VIII: »vor dem Erscheinen der Flüssigkeit: Vereinigung 3,7 Proz. in 20 Min., was in $2^1/_2$ Stunden weniger als 37 Proz. betragen würde; bei Gegenwart der Flüssigkeit: 63,2 Proz. in $2^1/_2$ Stunden«. Zieht man aber den unregelmäßigen Verlauf der Dissoziation bei den Brunelschen Versuchen in Betracht, so ist einer derartigen Berechnung offenbar kein Wert beizumessen. Auch ist hervorzuheben, daß der *Zeitpunkt*, wo eine flüssige Schicht bei solchen Versuchen

Digitized by Google

zuerst auftritt sich nicht mit Sicherheit genau erkennen läßt.

Die weitere Folgerung, daß die Dissoziation des Isobutylbromids durch die Sauberkeit der Gefäßwandungen begünstigt wird, ist ebenfalls durch die Resultate Brunels ungenügend begründet. So z. B. war der Ballon in VII, VIII und IX mit Äther gereinigt: beim letzten Versuche fand selbst bei 275° nur geringe Dissoziation statt, während in VII die Resultate unter annähernd gleichen Bedingungen etwas höher als in V ausfielen, wo das Gefäß mit dem Bichromatgemisch gereinigt wurde, und in VIII ist die Dissoziation größer als in irgend einem der anderen 8 Versuche, mit Ausnahme von III, wo sie etwa die gleiche Höhe betrug.

Es läßt sich ferner schwer ersehen, warum in den Versuchen von Brunel[1]) das tertiäre Butylbromid schwieriger als das Isoderivat Dissoziation erlitt, da früher stets das Gegenteil gefunden wurde.[2]) Selbst bei der von Brunel angeführten Untersuchung Konowalows[3]) fand bei Gegenwart eines katalytischen Agens die Dissoziation leichter beim tertiären, als beim iso-Derivate statt.

Vielleicht liegt die Ursache der großen Unregelmäßigkeiten in den Brunelschen Resultaten einerseits in der Benutzung des von ihm beschriebenen Apparates, in dem die 16 mitgeteilten Versuchen ausgeführt wurden und dessen Anordnung kaum die Möglichkeit einer völligen Reinigung gewährt; andererseits in der hohen Temperatur, die zur Bildung von Zersetzungsprodukten führen könnte. Wenn es sich ergeben sollte, daß die Dissoziation des Isobutylbromids in gleicher Weise wie die Umlagerung im flüssigen Zustande von der Reinheit

[1]) Diese Annalen **384**, 253 (1911).

[2]) Eltekoff, Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 1244 (1875). Aronstein, ebenda **14**, 607 (1881). Roozeboom, ebenda **14**, 2392 (1881). Michael und Leupold, diese Annalen **379**, 263 (1911).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2430 (1885).

Digitized by Google

des Präparates abhängig ist, so liegt es auf der Hand, daß die von Brunel innehaltenen Versuchsbedingungen zur Entscheidung der vorliegenden Fragen ungeeignet sind. In jedem Falle ist hervorzuheben, daß in den Resultaten Brunels kein strenger Beweis für das Auftreten katalytischer Wirkung vorliegt, denn die von ihm beobachteten Unregelmäßigkeiten lassen sich ebensogut durch Annahme antikatalytischer Beeinflussung erklären.

Die vorliegenden Resultate bestätigen den Schluß Michael und Leupolds[1]), daß die Geschwindigkeitswerte bei der reversiblen Umlagerung des Iso- und tertiären Butylbromids in keinem Verhältnis zu den im Gleichgewicht vorhandenen Mengenverhältnissen stehen und, daß die allgemein angenommene, dynamische Erklärung in diesem Falle unhaltbar ist. Michael und Leupold haben aber nicht, wie Brunel[2]) angibt, den Gleichgewichtszustand als „statisch", sondern nur lediglich in bezug auf chemische Reaktionsfähigkeit als „scheinbar statisch" bezeichnet, wobei es möglich ist, daß das Gleichgewicht „dynamisch in bezug auf die Energieverhältnisse ist". Weiter haben sie nicht die Glaubwürdigkeit der tatsächlichen Angaben von Menschutkin und Konowalow in Zweifel ziehen wollen, neigten aber zu der Ansicht von Meyer und Pond[3]), daß bei ihrer Mitteilung „irgendwelche Punkte, die sie für unwesentlich gehalten, die aber doch für den Verlauf der Versuche entscheidende Bedeutung haben, unerwähnt geblieben sind", und sie glaubten, daß es sich nicht um normale, sondern um anormale Resultate handelt.[4]) Jedenfalls wird man nun bei Untersuchungen

[1]) Diese Annalen **379**, 284 (1911).

[2]) Diese Annalen **384**, 248 (1911). Die „ungewöhnliche" und „außergewöhnliche" Annahme eines „statischen Gleichgewichts" (s. S. 249) rührt daher von Brunel, nicht von Michael u. Leupold her.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1628 (1885).

[4]) Auch nach neueren mit G. P. Fuller ausgeführten Versuchen mit sehr reinem Isobutylbromid zeigte der Zusatz verschiedener Katalysatoren keinen Einfluß auf das Gasvolum bei 141°.

Digitized by Google

über die Umlagerungserscheinungen organischer Verbindungen weit mehr als früher auf Reinheit der Präparate und Apparate Gewicht legen müssen.

Experimenteller Teil.

Die Reinigung des als Ausgangsmaterial benutzten Isobutylalkohols (Kahlbaum) war mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Zur Anwendung gelangten zwei zu verschiedenen Zeiten bezogene Präparate. In beiden Fällen wurde der Alkohol zuerst mehrere Stunden mit Kalk, dann mit Calciumspänen gekocht und danach wiederholt an einer langen mit Glasperlen gefüllten Kolonne fraktioniert destilliert.[1])

Isobutylalkohol *A* ergab dabei in der Hauptmenge eine Fraktion von 107,2—107,3° (750,5 mm). Isobutylalkohol *B* wurde durch eine $^1/_2$ m hohe Säule fraktioniert, wobei das in 0,5 Grade geteilte Thermometer, um Überhitzung zu vermeiden, mit einem doppelwandigen Fraktionieraufsatz umgeben wurde. Nach wiederholten Destillationen wurde eine innerhalb 0,1° siedende Fraktion erhalten, die bei erneuter Destillation fast ohne Vorlauf und mit sehr geringem Nachlauf beinahe konstant zwischen 107,7—107,8 (761,4 mm) überging. Einen völlig scharf siedenden Alkohol zu erhalten, war jedoch nicht möglich, und es ist fraglich, ob ein absolut reiner Isobutylalkohol aus dem Gärungsprodukte gewonnen werden kann.

Die aus dem Alkohol dargestellten Bromide wurden in allen Fällen zuerst mit Wasser wiederholt ausgeschüttelt, bis die Waschwasser mit Silbernitrat keine Reaktion mehr gaben, dann über geschmolzenem Kaliumcarbonat und zuletzt über im Sauerstoffstrom sublimiertem Phosphorpentoxyd getrocknet. Die mit den Bromiden unternommenen Erhitzungsversuche wurden nach der

[1]) Bei sämtlichen in dieser Arbeit mitgeteilten Destillationen befand sich die Quecksilbersäule des Thermometers völlig im Dampf.

Digitized by Google

schon früher beschriebenen Methode[1]) in zu etwa $^1/_3$ gefüllten Glaskügelchen ausgeführt, deren Mittelstück zylindrisch war und deren eine Seite zu einer Kapillare ausgezogen war. Wenn nicht anders besonders vermerkt, hatten die Gefäßchen im zylindrischen Teil den gleichen inneren Durchmesser (6 mm). Das Rohr, aus dem sie geblasen wurden, bestand aus Jenenser Glas und wurde, ähnlich wie früher angegeben, einer peinlichen Reinigung unterzogen. Nach einwöchigem Einwirkenlassen von Chromsäuremischung wurde das Rohr nochmals der Behandlung mit Dampf und mehrtägigem Stehen mit Wasser ausgesetzt.[2])

Die Füllung der Röhrchen geschah meistens vermittelst eines aus Glas gearbeiteten kleinen Syphonapparates, der es ermöglichte bei Abschluß von Luftfeuchtigkeit unter Zählen der einzelnen Tropfen eine gewünschte Menge des Bromids aus den Flaschen in die Kügelchen tropfen zu lassen.

Während des Zuschmelzens der Kapillare wurde das offene Ende der Kügelchen mit einem kleinen Phosphorpentoxydrohr verschlossen. Hierbei ist hervorzuheben, daß ein mehr oder weniger geringfügiger, weißer Ring unweit der Zuschmelzstelle auftritt, der aus einer anorganischen Substanz besteht und durch Erhitzen sublimiert werden kann. Vielleicht entsteht dieser Körper durch Einwirkung der heißen Bromiddämpfe auf das Glas; ferner, daß bei spitzigem Ende der Kapillare schon nach einigen Minuten des Erhitzens sich etwas Flüssigkeit darin ansammelte; war dagegen das Ende kugelig, so ließ sich keine Flüssigkeit beobachten. Es mag aber als eine offene Frage angesehen werden, ob die oberhalb der Flüssigkeit befindliche Glaswandung nicht mit einer

[1]) Michael und Zeidler, diese Annalen 385, 286 (1911).

[2]) Die letzten Spuren der Chromsäure lassen sich von dem Glase nur durch lang andauerndes Behandeln mit Wasser völlig entfernen, wie wir einer Privatmitteilung aus dem Chemischen Institut der Harvard University verdanken.

Digitized by Google

dünnen, flüssigen Schicht überzogen war, trotzdem sie sich nicht erkennen ließ.

Die Analysen wurden wieder in der Weise ausgeführt, daß nach dem Erhitzen der Gefäßinhalt zur Bestimmung des tertiären Produktes mit Wasser ausgeschüttelt und mit Silbernitrat titriert wurde.

Darstellung des Isobutylbromids nach der Methode von Norris.[1])

1. 50 g Isobutylalkohol (*A*) wurden mit 350,5 g Bromwasserstoffsäure [3 Mol.] vom spez. Gew. 1,49 aus einer Kühlerretorte[2]) langsam destilliert. Das Destillat wurde zur Entfernung nicht angegriffenen Alkohols mehrmals mit konz. Bromwasserstoffsäure ausgeschüttelt. Die Ausbeute betrug nur 60 Proz. der Theorie. Das Bromid siedete trotz wiederholter Destillationen über Perlen sehr unscharf, zwischen 91—92° (761,5 mm). Ein geringer höhersiedender Rückstand ging größtenteils bei 102° über und bestand hauptsächlich aus Diisobutylen. Auch das wiederholt destillierte Isobutylbromid aus dieser Darstellung bewirkte schnelle Entfärbung einer eingetröpfelten, verdünnten Bromlösung.

Erhitzung im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	6,81 Proz. tert. Prod.
3 Stunden „	1,36 „ „ „

Die Umwandlungsfähigkeit dieses Produktes ist also nur schwach und wird sogar nach mehrstündigem Erhitzen geringer.

2. Die Darstellung des Isobutylbromids nach der Methode von Norris wurde nun aus dem Alkohol (*B*) mit durch Destillation gereinigter Bromwasserstoffsäure unter Lichtabschluß vorgenommen. Das Bromid siedete nach sorgfältiger fraktionierter Destillation über Glasperlen zwischen 91,5—92,5° (763,0 mm) und gab die Reaktion auf Diisobutylen.

---

[1]) Amer. chem. Journ. **38**, 641 (1907).

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem Ges. **34**, 4058 (1901).

Digitized by Google

Erhitzung im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	6,9 Proz. tert. Prod.

Also auch bei diesem Produkt erfolgte nur eine geringe Umlagerung.

Zur Entfernung des Diisobutylens wurde Produkt 1 wiederholt mit überschüssiger 2prozentiger Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, bis diese nicht mehr reduziert wurde. Nach dem Übertreiben mit Dampf wurde nach dreifacher Destillation über Perlen ein zwischen 91,3—91,7° (758,1 mm) siedendes Bromid erhalten, das keine Reaktion auf Diisobutylen mehr zeigte.

Erhitzung im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	12,45 Proz. tert. Prod.
3 Stunden „	30,73 „ „ „
10 „ „	45,68 „ „ „

Das Bromid wies also jetzt eine viel größere Fähigkeit zur Umwandlung auf, die mit der Zeitdauer des Erhitzens zunahm.

Isobutylbromid (Produkt 2) wurde auf 0° abgekühlt und tropfenweise mit Brom versetzt, bis die Farbe des einfallenden Tropfens etwa 5 Minuten lang unverändert blieb. Es wurde dabei soviel Brom verbraucht, daß sich auf einen Gehalt von etwa 2 Proz. Diisobutylen in dem Bromid schließen ließ. Das Bromid wurde dann bei einem Druck von 15 mm und einer Temperatur von 25—30° durch Destillation von dem höher siedenden Dibromid befreit. Nach dreifacher Destillation über Glasperlen siedete das gereinigte Bromid bei 91,6—92,1° (763,8 mm) und gab keine Reaktion auf Diisobutylen.

Erhitzung im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	21,83 Proz. tert. Prod.
3 Stunden „	39,40 „ „ „

Auch hier nahm nach der Entfernung des Diisobutylens die Umlagerung mit der Zeitdauer des Versuches zu.

Als nun das durch Permanganat gereinigte Bromid mit einer geringen Menge (0,97 Proz.) Diisobutylen ver-

Digitized by Google

setzt wurde, erfolgte die Umlagerung im Xyloldampf langsamer.

3 Stunden erhitzt	13,10 Proz. tert. Prod.

Eine noch geringere Umwandlung und keine Zunahme bei längerem Erhitzen (141°) ergab ein aus diesem gereinigten Bromid hergestelltes Gemisch, das 2,40 Proz. Diisobutylen enthielt.

1 Stunde erhitzt	8,57 Proz. tert. Prod.
3 Stunden „	8,69 „ „ „

Die bei der Destillation des Isobutylalkohols mit Bromwasserstoffsäure auftretende Diisobutylenbildung fand auch und zwar in noch stärkerem Maße statt, als eine Probe des Alkohols mit sehr reinem Bromwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt wurde. Der Alkohol wurde dabei wie bei der Darstellung nach Norris in der dreifach molekularen Menge von Bromwasserstoffsäure (V.-G. 1,49) gelöst. Nach zehnstündigem Erhitzen nahm die aus der farblosen Lösung gebildete obere Schicht an Volumen nicht weiter zu; sie war schwach bräunlich gefärbt und hatte einen deutlichen Geruch nach Diisobutylen. Das Bromid siedete zwischen 91,5—93,5° und ließ bei der Destillation ein höhersiedendes braunes Öl im Kolben zurück, es gab ferner beim Versetzen mit Bromlösung eine starke Reaktion auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Erhitzung im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	1,84 Proz. tert. Prod.
3 Stunden „	1,47 „ „ „

Die Umwandlung dieses Diisobutylen enthaltenden Bromids ist also sehr träge und zeigt bei fortgesetztem Erhitzen keine Zunahme.

Darstellung des Isobutylbromids durch Erhitzen des Alkohols mit Bromkalium und Schwefelsäure.

Zu 1 Vol. Isobutylalkohol (*A*), der in einer Kältemischung gut gekühlt wurde, wurde unter stetem Umschütteln 1 Vol. konz. Schwefelsäure tropfenweise hinzu-

Digitized by Google

gefügt. Nach vorsichtigem Einfließenlassen von 2 Vol. Eiswasser wurde die Lösung mit 1 Mol. reinem Bromkalium in einer hochgestellten Kühlerretorte erhitzt.

Bei etwa 110—120° trat die Reaktion unter Bildung einer Bromidschicht ein. Nach halbstündigem Erhitzen auf 130° enthielt die obere Schicht keinen unangegriffenen Alkohol mehr. Nach dem Abdestillieren des Bromids und der üblichen Reinigung wurde bei der fraktionierten Destillation über Perlen ein zwischen 92—92,5° (762,8 mm) siedendes Präparat erhalten, das eine starke Reaktion auf Diisobutylen gab. Die Ausbeute an Isobutylbromid betrug bei diesem Verfahren nur 12 Proz. der Theorie.

Erhitzung im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	0,07 Proz. tert. Prod.
3 Stunden „	1,69 „ „ „

Dieses offenbar sehr unreine Produkt lagert sich also ebenfalls nur schwierig um.

Darstellung des Bromids aus Isobutylalkohol und Bromwasserstoffgas.

a) In Isobutylalkohol (*A*) wurde unter Eiskühlung Bromwasserstoffgas, das durch Eintröpfeln von Brom auf feuchten, roten Phosphor gewonnen und nach dem Überleiten über feuchten, roten Phosphor direkt dem Generator entnommen wurde, bis zur Sättigung eingeleitet. Nach dreistündigem Erhitzen im geschmolzenen Rohr auf 100° wurde von neuem gesättigt und wiederum erhitzt. Das Bromid, das in einer Ausbeute von 85 Proz. der Theorie gewonnen wurde, siedete zwischen 86—92°. Nach dem Entfernen des tertiären Anteils siedete das Produkt bei 91,2—91,5° (763,4 mm). Bei den fraktionierten Destillationen über Perlen wurde zwar ein in der Hauptmenge innerhalb 0,1° übergehendes Produkt erhalten, das aber keinen konstanten Siedepunkt hatte und bei erneuter Destillation stets wieder eine etwas höhere Fraktion ausscheiden ließ. In dem bei dieser

Digitized by Google

Darstellung erhaltenen Bromid ließ sich mit Bromlösung kein Diisobutylen nachweisen.

0,4563 g gaben nach Carius 0,6283 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	58,34	58,59

Erhitzung im Toluoldampf (110°).[1])

1 Stde. erhitzt	15,15 Proz. tert. Prod.		
	a) 9,08 „ „ „	annähernd gleiche Substanzmengen erhitzt	a) Kugel ½ voll
	b) 11,2 „ „ „		b) „ ⅓ „
	a) 9,38 „ „ „	Kugeln gleich voll	
	b) 9,02 „ „ „		
	a) 8,64 „ „ „	Kugeln gleich voll	
	b) 8,35 „ „ „		b) Substanz mit Glaspulver vermischt
3 Stdn. erhitzt	7,47 „ „ „		
	10,17 „ „ „		
	9,79 „ „ „		
	11,81 „ „ „		

Im Xyloldampf (141°).

3 St. erhitzt.	21,32 Proz. tert. Prod.		Kugel ⅕ voll
	a) 23,72 „ „ „	Kugel ⅓ voll	Genau gleiche Substanzmengen
	b) 12,00 „ „ „		
	a) 12,49 „ „ „	Kugel ⅓ voll	Genau gleiche Substanzmengen
	b) 15,00 „ „ „		
8 „ „	15,33 „ „ „		
10 „ „	17,33 „ „ „		Kugel ⅕ voll.
30 „ „	a) 12,08 „ „ „		Kugel aus leicht schmelzbarem Glas
40 „ „	b) 11,68 „ „ „		

Die Reaktion kommt also bei dieser Temperatur zum Stillstand, der auch durch längeres Erhitzen nicht überwunden wird.

Im Anilindampf (184°).

1 St. erhitzt	a) 21,31 Proz. tert. Prod.	genau gleiche Mengen	Kugeln ½ voll
	b) 11,28 „ „ „		
7 „ „	a) 11,37 „ „ „	Kugeln ½ voll	
	b) 18,02 „ „ „		
30 „ „	29,44 „ „ „	Kugeln ⅓ voll und aus leicht schmelzbarem Glas	
52 „ „	55,61 „ „ „		
78 „ „	57,90 „ „ „		

[1]) Die Buchstaben a) und b) in den Tafeln bedeuten, daß die so bezeichneten Kügelchen gleichzeitig erhitzt worden sind.

Digitized by Google

Im Nitrobenzoldampf (208°).

1 Stunde erhitzt	14,55 Proz.
8 Stunden „	34,16 „

Im Äthylbenzoatdampf (212°).

10 Stunden erhitzt	61,27 Proz. tert. Prod.
15 „ „	60,80 „ „ „

Im Isobutylbenzoatdampf (237°).

1 Stunde erhitzt	54,51 Proz. tert. Prod.
3 Stunden „	75,40 „ „ „

Im Isoamylbenzoatdampf (262°).

1 Stunde erhitzt	a) 74,86 Proz. tert. Prod.	annähernd gleiche Substanzmengen, Kugeln ½ voll
	b) 75,49 „ „ „	
	c) 74,57 „ „ „	Kugel 8 mm Durchmesser und aus leicht schmelzbarem Glas
8 Stunden „	a) 75,43 „ „ „	
	b) 75,94 „ „ „	

Erst bei dieser hohen Temperatur nähert sich dieses Präparat schnell seinem Grenzzustand der Umlagerung mit 76 Proz. tertiärem Bromid.

Gemisch von 12 Proz. tertiärem und 88 Proz. Isobutylbromid (Pr. a).

Im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	23,87 Proz. tert. Prod.
3 Stunden „	25,66 „ „ „
10 „ „	20,10 „ „ „

b) Die Darstellung des Isobutylbromids durch Einleiten von Bromwasserstoffgas und darauffolgendes Erhitzen bei 100° wurde nun noch einmal aus dem Isobutylalkohol (*A*) unter Anwendung von Brom „Kahlbaum“ unternommen, in welchem mittelst der Methode von Piria[1]) kein Chlor nachgewiesen werden konnte.

Auch bei diesem Versuch konnte kein scharf siedendes Präparat erhalten werden. Durch mehrfache frak-

[1]) Journ. de Chim. méd. [2], **4**, 65 (1838).

Digitized by Google

tionierte Destillation wurde ein Bromid gewonnen, daß zwar in der Hauptmenge zwischen 91,5—91,6° (756,5 mm), aber stets mit geringem Zurücklassen einer höheren Fraktion siedete.

0,3771 g gaben nach Carius 0,5197 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	58,34	58,65

Erhitzungsversuche im Toluoldampf (110°).

1 Stunde erhitzt	8,68 Proz. tert. Prod.
3 Stunden „	11,29 „ „ „

Im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	a) 8,22 Proz. tert. Prod. b) 8,97 „ „ „	annähernd gleiche Substanzmengen → Kugeln gleich weit voll
3 Stdn. „	a) 24,57 „ „ „ b) 22,49 „ „ „	Kugeln $^1/_5$ voll
	c) 13,97 „ „ „	„ $^2/_3$ „
10 „ „	17,86 „ „ „	„ $^1/_5$ „

c) Die Darstellung des Isobutylbromids erfolgte nun in derselben Weise auch aus dem Isobutylalkohol (*B*).

Das resultierende Bromid siedete trotz mehrfacher fraktionierter Destillation über Perlen wiederum unscharf zwischen 91,5—92,0° (765,25 mm) und gab keine Reaktion auf Diisobutylen.

Erhitzungsversuche im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	a) 24,04 Proz. tert. Prod.
1 „ „	b) 12,62 „ „ „

Dieses sowie das vorherbeschriebene Bromid zeigten also die gleiche geringe Neigung zur Isomerisation. Die nach diesem Verfahren hergestellten Bromide a) und b), die mehrere Monate in braunen Stöpselflaschen gestanden hatten und einer erneuten Destillation unterworfen werden sollten, enthielten nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd freien Bromwasserstoff und ihr Verhalten gegen Wasser ließ auf die Anwesenheit von tertiärem Produkt deuten. Sie wurden deshalb nochmal einer erneuten Reinigung mit Wasser unterzogen und dann über eine

Digitized by Google

30 cm hohe Hempelsche Säule unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mehrmals fraktioniert destilliert. Produkt a) lieferte dabei ein Präparat, das mit geringer höherer Fraktion zwischen 91,5—91,65° (753 mm) siedete.

Erhitzungsversuche im Xyloldampf (141°).

1 Stunde	erhitzt	a) 41,90 Proz. tert. Prod.		
1 „	„	b) 56,27 „ „ „		
1 „	„	a) 38,71 „ „ „		
1 „	„	b) 49,42 „ „ „		
3 Stunden	„	a) 49,97 „ „ „		
3 „	„	b) 27,24 „ „ „	Flüssigkeit nach dem Erhitzen schwach braun	

Dieses Präparat wurde in einer Glasstöpselflasche und im braunen Exsiccator bei Zimmertemperatur aufbewahrt und zeigte nach 2 Monaten die Wasserprobe auf tertiäres Bromid nicht. Als aber das Produkt fraktioniert destilliert wurde, fing es schon bei 85° an überzugehen und gegen Ende der Operation war die Bildung von Bromwasserstoff bemerkbar. Eine Probe des Destillats nach zweitägigem Stehen über geschmolzenem Kaliumcarbonat gab nach dem Ausschütteln mit Wasser eine starke Reaktion auf Bromwasserstoff. Demnach scheint es, als ob während der Destillation sich tertiäres Bromid gebildet hätte.

Produkt b) siedete nach dieser erneuten Reinigung und fraktionierten Destillation bei 91,6—91,8° (756,8 mm) und ebenfalls mit sehr geringer höhersiedender Fraktion.

Erhitzungsversuche im Xyloldampf (141°).

1 Stunde	erhitzt	48,31 Proz. tert. Prod.
1 „	„	a) 67,25 „ „ „
1 „	„	b) 68,57 „ „ „
3 Stunden	„	a) 76,46 „ „ „
		b) 76,56 „ „ „

Beide Bromide zeigen also jetzt eine größere Leichtigkeit der Umlagerung, bei dem Produkt b) ist diese schon nach dreistündigem Erhitzen beim Grenzzustand angelangt.

Digitized by Google

Nach 2 Monaten im Exsiccator zeigte auch dieses Präparat nicht die Reaktion auf tertiäres Bromid und wurde einen Tag über reinem Phosphorpentoxyd stehen gelassen. Bei der Destillation siedete das Produkt aber zwischen 86—92° und das Destillat enthielt freien Bromwasserstoff, welcher durch dreitägiges Stehen über Carbonat entfernt wurde. Nach der Analyse des Destillats enthielt das Produkt nun 10,2 Proz. tertiäres Bromid. Da aber dieses unzersetzt destilliert, muß sich nebenbei auch ein zersetzliches Produkt gebildet haben.

Reinigung des Bromwasserstoffs.

Die Säure wurde wieder durch Zutropfen von Brom auf roten Phosphor in Gegenwart von Wasser hergestellt. Das verwendete Brom wurde durch Destillation mit Bromkaliumlösung gereinigt und der rote Phosphor durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff von spurenhaften Beimengungen von gelbem Phosphor befreit. Das Bromwasserstoffgas wurde durch Leiten über feuchten, roten Phosphor und schließlich durch Eisenbromürlösung[1]) von allen Spuren mitgerissenen Broms befreit und in Wasser aufgefangen. Wegen der durch Sonnenlicht begünstigten Phosphinbildung wurde der Generator im Dunkeln aufgestellt und der zuerst übergehende Teil des Gases nicht verwendet. Die wäßrige Bromwasserstofflösung gab eine Reaktion auf Phosphor, doch zeigte es sich, daß die Phosphorverbindungen bei der Destillation der Säure weder mit dem zuerst entweichenden gasförmigen Bromwasserstoff noch mit der bei 125—126° siedenden Säure übergehen, sondern mit dem höhersiedenden Teil in der Retorte zurückbleiben. Die konstant siedende Säure, die farblos und frei von fremdem Geruch war, wurde von neuem mit gasförmigem Bromwasserstoff gesättigt, und das durch vorsichtiges Erwärmen wieder entweichende Gas zur Bromiddarstellung verwandt; die

[1]) Vgl. Bender-Erdmann, Chem. Präparatenkunde I, 109.

Digitized by Google

konstant siedende Säure diente also gleichsam als Reservoir.

Darstellung des Isobutylbromids mit gereinigtem Bromwasserstoff.

100 ccm Isobutylalkohol (*B*) wurden mit 100 ccm der konstant siedenden Säure versetzt und Bromwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, der gereinigt war, wie oben beschrieben. Das zugeschmolzene Rohr wurde dann etwa 2 Stunden auf 75—80° erhitzt, da nach dieser Zeit keine wahrnehmbare Bromidabscheidung mehr erfolgte. Die Ausbeute an rohem Bromid betrug 140 g (95 Proz. der Theorie) und das Produkt zeigte keine Reaktion auf Diisobutylen. Nach dem Befreien vom tertiären Isomeren und Trocknen siedete das Bromid bei fraktionierter Destillation mit einer kurzen Hempelschen Säule in der Hauptmenge zwischen 91,4 bis 91,8° (760 mm).

Erhitzung im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	15,18 Proz. tert. Prod.

Die Umlagerungsfähigkeit ist also bei diesem Produkt noch eine mäßige.

Das Bromid wurde nun wiederholt durch eine 30 cm hohe Hempelsche Säule unter Abschluß von Feuchtigkeit fraktioniert, wobei das Thermometer, um Überhitzung zu vermeiden, mit einem doppelwandigen Fraktionieraufsatz umgeben wurde. Das resultierende Präparat siedete schließlich, abgesehen von einem wenige Tropfen zählenden Vorlauf, zu $^3/_5$ zwischen 91,65—91,75° (*A*) und zu $^2/_5$ zwischen 91,75—91,8° (*B*) (757,8 mm). Der zwischen 91,65—91,75° siedende Teil (*A*) wurde einer erneuten fraktionierten Destillation über Perlen unterworfen und siedete jetzt zwischen 91,85—92,0° unter 762,2 mm, wobei die Anteile zwischen 91,85—91,95° und 91,95—92,0° gesondert aufgefangen wurden. Dieses Präparat hatte also eine nahezu konstante Siedetemperatur.

Digitized by Google

Die Fraktion 91,85—91,95° ergab bei den Umlagerungsversuchen:

Im Wasserdampf (100°).

1 Stunde	erhitzt	8,36 Proz. tert. Prod., Kügelchen 6,5 mm Durchm.
3 Stunden	„	9,44 „ „ „ „ 6,5 „ „

Im Xyloldampf (141°).

1 Stunde	erhitzt	a) 67,42 Proz. tert. Prod., Kügelchen 6,5 mm Durchm.	Zur gleichen Zeit gefüllt
1 „	„	b) 59,66 „ „ „ „ 6,5 „ „	
1 „	„	a) 59,00 „ „ „ „ 6,5 „ „	
1 „	„	b) 64,23 „ „ „ „ 6,5 „ „	
1 „	„	a) 63,60 „ „ „ „ 6,5 „ „	
1 „	„	b) 73,28 „ „ „ „ 7,25 „ „	
3 Stdn.	„	a) 68,76 „ „ „ „ 6,5 „ „	Flüssigkeit nach Erhitzen schwach braun
3 „	„	b) 21,10 „ „ „ „ 6,5 „ „	

Im Isoamylbenzoatdampf (262°).

1 Stunde	erhitzt	a) 75,89 Proz. tert. Prod.
1 „	„	b) 75,81 „ „ „
3 Stunden	„	a) 75,52 „ „ „
3 „	„	b) 76,17 „ „ „

Umlagerungsversuche mit der Fraktion 91,95—92,0°.

Im Xyloldampf (141°).

1 Stunde	erhitzt	a) 65,19 Proz. tert. Prod., Kügelchen 6,5 mm Durchm.
1 „	„	b) 68,22 „ „ „ „ 6,5 „ „
1 „	„	a) 51,34 „ „ „ „ 6,5 „ „
1 „	„	b) 74,33 „ „ „ „ 6,5 „ „
1 „	„	a) 70,3 „ „ „ „ 6,5 „ „
1 „	„	b) 72,4 „ „ „ „ 6,5 „ „

Diese Präparate zeigen also eine große Leichtigkeit der Umwandlung, die dem Bromid vor den sorgfältigen Fraktionierungen noch nicht eigen war. Es wurde nun das Verhalten des gereinigten Produktes nach dem Hinzufügen von geringen Beimengungen untersucht.

Gemisch der Fraktion 91,85—91,95° mit 2,66 Proz. Diisobutylen.

Im Xyloldampf (141°).

1 Stunde	erhitzt	a) 4,94 Proz. tert. Prod.
1 „	„	b) 4,44 „ „ „

Digitized by Google

Gemisch desselben Bromids mit 3,74 Proz. tertiärem Butylalkohol.

Im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	a) 0 Proz. tert. Prod.
1 „ „	b) 0 „ „ „

Gemisch desselben Bromids mit 2,31 Proz. Isobutylalkohol.

Im Xyloldampf (141°).

1 Stunde erhitzt	5,93 Proz. tert. Prod.
1 „ „	7,06 „ „ „

Der zwischen 91,75—91,8° (*B*) siedende Anteil stand 6 Wochen im braunen Exsiccator und gab nach dieser Zeit keine Reaktion auf tertiäres Bromid. Er wurde nun abermals über reinem Pentoxyd getrocknet und aus einem ganz aus Glas bestehenden Apparat fraktioniert destilliert, wobei hervorzuheben ist, daß dieser sowie die Rezipienten zunächst mit Chromsäuremischung, hierauf längere Zeit mit Wasser, dann mit Dampf und zuletzt wieder mit Wasser behandelt wurden. Zwischen 91,8—91,95° (759,7 mm) gingen nur einige Tropfen, dann das übrige zwischen 91,95—92,05° über. Mit letzterer Fraktion wurden Versuche angestellt, ob die geringe weiße Schicht, die beim Zuschmelzen der Kügelchen auftritt, vermieden werden könnte. Die Erhitzungsgefäße wurden mit einer capillar ausgezogenen Syphonpipette gefüllt, wobei Kautschuk nicht verwendet wurde.

Im Xyloldampf (141,7°).

1 St. erhitzt	a) 34,65 tert. Prod. b) 66,07 „ „	a) war schwach gefärbt. Die beiden Kugeln waren vor und während des Zuschmelzens in Eis abgekühlt. Geringe weiße Schicht
1 „ „	a) 75,7 „ „ b) 72,4 „ „	Bei — 10° abgekühlt. Sehr geringe Schicht. Die Capillaren der Kugeln waren 45 mm lang
3 „ „	79,2 „ „	Bei — 10° abgekühlt. Sehr geringe Schicht. Die Capillaren waren 35 mm lang
6 „ „	75,9 „ „	

Digitized by Google

Es wurden nun die zwischen 91,85—91,95° und 91,95—92,0° siedenden Anteile von *A*, die 6 Wochen im braunen Exsiccator und dann 1 Woche im Freien am Lichte gestanden halten, in demselben Apparate destilliert. Merkwürdigerweise siedete das Präparat nun zwischen 89,6—91,3° (745 mm) und eine Probe mit Wasser ausgeschüttelt gab eine starke Reaktion auf Bromwasserstoff. Das Destillat wurde daher mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocken wieder destilliert, wobei wenige Tropfen zwischen 91,6—91,8° und der Rest zwischen 91,8—92,0° überging. Der Vorstoß bei dieser Operation wurde mit dem Siedekolben vermittelst eines Korkes verbunden, welcher beim Trocknen eine kaum bemerkbar braune Farbe angenommen hatte und, trotzdem der Pfropfen scheinbar nicht in direkten Kontakt mit der Flüssigkeit kam, zeigten die beiden Fraktionen eine äußerst schwache Färbung. Zu der ersten Fraktion (91,6—91,8°) wurde durch Überhitzung des Fraktioniergefäßes noch eine geringe Menge Bromid hinzugesetzt und die Flüssigkeit analysiert:

Im Xyloldampf (140,7°).

1 Stunde erhitzt	59,4 Proz. tert. Bromid	Flüssigkeit nach dem Erhitzen sehr schwach gelblich gefärbt.

Der zwischen 91,8—92,0° siedende Hauptanteil gab folgende Resultate:

Im Xyloldampf (140,7°).

1 Stunde erhitzt	a) 56,1 Proz. tert. Bromid.
	b) 63,9 „ „ „
	66,0 „ „ „

Darstellung des tertiären Butylbromids.

Der verwendete tertiäre Butylalkohol wurde am Rückflußkühler 6 Stunden lang mit gepulvertem Bariumoxyd erhitzt, dann abdestilliert, hierauf 2 Stunden lang mit wenig Natrium gekocht und sein Schmelzpunkt nach dem Abdestillieren ermittelt. Nach dreimaligem Destil-

Digitized by Google

lieren über Natrium hatte der Alkohol endlich den richtigen Schmelzp.: 25,5°.[1])

1. 1 Mol. Alkohol wurde mit $1^1/_2$ Mol. konz. Bromwasserstoffsäure (Vol.-Gew. 1,78) in einer Stöpselflasche 1 Stunde lang geschüttelt. Die Bromidbildung trat spontan ein. Nach zweimaligem Waschen mit wenig Eis wurde das Bromid 12 Stunden über geschmolzenem Kaliumcarbonat stehen gelassen, hierauf über Phosphorpentoxyd getrocknet und destilliert. Nach zweimaliger Destillation siedete das Bromid zwischen 72,8—73,1° und dabei im Hauptteil bei 73° (762,85 mm).

Die Analyse ergab 99,93 Proz. tertiäres Bromid.

Die mit diesem Produkt unternommenen Umlagerungsversuche bestätigten die schon von Michael und Leupold[2]) gefundene Tatsache, daß die Isomerisation des tertiären Bromids außerordentlich schwieriger erfolgt wie die des primären Isoderivates.

Umlagerungsversuche.

Im Xyloldampf (141°).

2 Stunden erhitzt	a) 0,58 Proz. prim. Prod.
	b) 0,53 „ „ „
8 „ „	1,15 „ „ „

Im Anilindampf (184°).

10 Stunden erhitzt	4,1 Proz. prim. Prod.
24 „ „	11,99 „ „ „

Im Nitrobenzoldampf (208°).

8 Stunden erhitzt	12,32 Proz. prim. Prod.

Im Äthylbenzoatdampf (212°).

10 Stunden erhitzt	21,81 Proz. prim. Prod.
15 „ „	25,64 „ „ „

Im Isobutylbenzoatdampf (237°).

1 Stunde erhitzt	a) 14,05 Proz. prim. Prod. $^1/_7$ voll
	b) 12,94 „ „ „ $^1/_3$ „
3 Stunden „	19,66 „ „ „

[1]) Forerand, Compt. rend. **114**, 1062 (1892).

[2]) Diese Annalen **379**, 273 (1911).

Digitized by Google

Im Isoamylbenzoatdampf (262°).

1 Stunde erhitzt	23,88 Proz. prim. Prod.
5 Stunden „	24,02 „ „ „

2. Die in derselben Weise nochmals unternommene Darstellung des tertiären Butylbromids lieferte ein Präparat, das nach zweimaligem Destillieren ohne Vorlauf zwischen 71,6—72,0° siedete. Die Bestimmung des Gehaltes an tertiärem Bromid ergab 99,90 Proz.

0,2749 g gaben nach Carius 0,3780 AgBr.

	Ber.	Gef.
Br	58,34	58,52

Erhitzungsversuche.

Im Isoamylbenzoatdampf (262°).

1 Stunde erhitzt	23,18 Proz. prim. Prod.
8 Stunden „	a) 23,10 „ „ „
	b) 24,38 „ „ „
13 „ „	24,81 „ „ „

Die Umwandlung beider Präparate erreicht also nach einstündigem Erhitzen im Isoamylbenzoatdampf beinahe den Grenzzustand.

3. Eine weitere Portion des tertiären Butylbromids wurde nach Roozeboom[1]) durch Einwirkung von konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf Isobutylen hergestellt. Letzteres wurde aus dem Jodid nach Butlerow[2]) erhalten und vor der Vereinigung mit der Bromwasserstoffsäure zur Befreiung von eventuellen Beimengungen aus dem Gasometer in eine in einer Kältemischung abgekühlte Vorlage und aus dieser bei 0° zurück in das Gasometer destilliert. Das aus dem Isobutylen erhaltene Bromid siedete scharf bei 72,5—72,6° (747,3 mm) und ergab bei der Analyse: a) 99,98 Proz., b) 100,0 Proz. an *tertiärem* Bromid.

Auffallenderweise zeigte dieses offenbar sehr reine Bromid eine langsamere Umwandlung als die aus dem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2396 (1881).

[2]) Zeitschr. für Chem. **13**, 238 (1870).

Digitized by Google

Alkohol direkt gewonnenen Präparate, so war der Grenzzustand selbst nach 2 stündigem Erhitzen im Isoamylbenzoatdampf noch nicht völlig erreicht.

Im Isoamylbenzoatdampf (262°).

2 Stunden erhitzt	a) 19,56 Proz. prim. Prod.
2 „ „	b) 19,94 „ „ „

Diese vorläufigen Versuche, die noch fortgesetzt werden sollen, scheinen zu der Annahme zu berechtigen, daß, je reiner das Tertiärbutylbromid ist, umso langsamer seine Isomerisation erfolgt.[1])

Darstellung des Isobutylchlorids.

In 30 g Isobutylalkohol wurde unter Eiskühlung Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Das Gas wurde aus konz. reiner Schwefelsäure und reinem Natriumchlorid gewonnen. Der Alkohol nahm 1 Mol. Salzsäure auf. Durch 10 stündiges Erhitzen dieser gesättigten Lösung auf 100° soll hierbei nach Linnemanns[2]) Angabe das Chlorid entstehen. Nach unseren Versuchen war nach 5 stündigem Erhitzen auf 100° noch keine Chloridbildung eingetreten, dagegen aber nach 5 stündigem Erhitzen auf 120°. Nach dem Öffnen des Rohrs wurde von neuem mit HCl gesättigt und 3 Stunden auf 120° erhitzt. Die Chloridschicht nahm hierbei um ein Drittel ihres anfänglichen Volumens zu, veränderte sich aber nun nach weiterem Erhitzen nicht mehr. Das Chlorid siedete nach dem Trocknen über Calciumchlorid zwischen 55—70°. Die Ausbeute betrug 35 g (94 Proz. der Theorie). Ausschütteln mit Wasser ergab:

½ Stunde geschüttelt	18,64 Proz. tert. Chlorid
3 Stunden „	18,33 „ „ „

Um das Chlorid von dem tertiären Isomeren zu befreien, wurde es zuerst mit einer 10 prozentigen KOH-

[1]) Dieser Befund steht im Einklang mit der von uns schon früher mit dem tertiären Amylbromid [siehe diese Annalen **385**, 248 (1911)] gemachten Erfahrung.

[2]) Diese Annalen **162**, 17 (1872).

Digitized by Google

Lösung 5 Stunden lang und hierauf mit Wasser so lange ausgeschüttelt, bis die Waschwasser mit Silbernitrat keine Reaktion mehr gaben. Nach dem Trocknen über P_2O_5 wurde das Chlorid über die Hempelsche Säule fraktioniert. Es siedete nach zwei Destillationen ohne Vorlauf zwischen 68,8—69,2° (769,2 mm) und gab nicht die geringste Reaktion auf Diisobutylen.

Erhitzungsversuche mit dem Chlorid.

Im Anilindampf (184°).

1 Stunde erhitzt	0 Proz. tert. Prod.
10 Stunden „	0,59 „ „ „

Im Äthylbenzoatdampf (212°).

3 Stunden erhitzt	0,92 Proz. tert. Prod.

Im Isoamylbenzoatdampf (262°).

3 Stunden erhitzt	1,11 Proz. tert. Prod.

Im Benzophenondampf (306°).

1 Stunde erhitzt	1,86 Proz. tert. Prod.
6 Stunden „	7,94 „ „ „

Das Chlorid zeigte selbst nach dem Erhitzen auf diese hohe Temperatur keine Spur von Zersetzung und war vollkommen klar und farblos geblieben.

Newton Center, Mass. U.S.A.

(Geschlossen den 4. Oktober 1912.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Mitteilungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium (naturw.-mathemat. Abteilung) zu Freiburg i. Br.

Die Mercaptane des Anthrachinons;

von *Ludwig Gattermann.*

[Erste Abhandlung.]

(Eingelaufen am 10. August 1912.)

I. Allgemeiner Teil.

Als die im nachfolgenden beschriebenen Versuche in ihren ersten Anfängen begannen, waren weder freie Mercaptane des Anthrachinons noch Derivate dieser bekannt. Die ersten Abkömmlinge von Anthrachinonmercaptanen gewann ich vor mehr als 12 Jahren von folgender Überlegung ausgehend: Wie ich in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft **32**, 1127 gezeigt habe, kann man die beiden Chloratome des Fluoresceinchlorides, welche nur schwierig durch Hydroxyl ersetzt werden können, mit größter Leichtigkeit durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat durch SH-Gruppen ersetzen, und es gelang mir so, das Dithiofluorescein, dessen Alkalisalze tiefblau gefärbt sind, darzustellen. Fernerhin ergab sich, daß auch die Alkalisalze von aromatischen Mercaptanen mit dem Fluoresceinchlorid äußerst leicht reagieren, wobei die aromatischen Äther des Dithiofluoresceins entstehen.

Nach dem D. R.-P. Nr. 75054 ist nun auch die Nitrogruppe im 1-Nitroanthrachinon beweglich, indem sie sich z. B. bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten durch Oxalkylreste ersetzen läßt. Ich versuchte daher durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat auch die Nitrogruppe im 1-Nitroanthrachinon durch SH zu ersetzen. Es trat in der Tat eine Reaktion ein, jedoch nicht im gewünschten Sinne, indem eine einfache Reduktion zum Amin sich vollzog. Die Einwirkung von Alkalisalzen

Digitized by Google

aromatischer Mercaptane führte jedoch zum Ziele, indem hierbei die Nitrogruppe durch den Mercaptanrest ersetzt wurde, wobei die aromatischen Äther von Anthrachinonmercaptanen sich bildeten. Um die Formeln zu vereinfachen, will ich im nachfolgenden einen ein- oder mehrwertigen Rest des Anthrachinons stets durch die Abkürzung „A" bezeichnen. Z. B.:

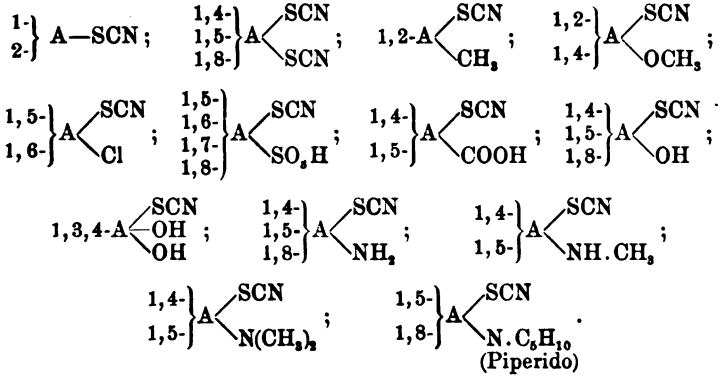
$$1\text{-A}.\boxed{NO_2 + K}SC_6H_5 = 1\text{-A}.SC_6H_5 + NO_2K.$$

Auf diese Weise wurde eine ganze Reihe von aromatischen Äthern des Anthrachinon-1-mercaptans gewonnen. Weiterhin ergab sich, daß im 1,5-Dinitroanthrachinon beide Nitrogruppen in der gleichen Weise durch die Reste aromatischer Mercaptane ersetzt werden können, wobei die aromatischen Äther des 1,5-Anthrachinondimercaptans (Dithioanthrarufin) erhalten werden. Diese Reaktionen verlaufen äußerst glatt mit fast theoretischer Ausbeute. Die Mercaptanäther krystallisieren ausgezeichnet und sind meistens orangerot gefärbt; alle Versuche, sie zu verseifen, blieben ohne Erfolg; selbst das sonst so wirksame Aluminiumchlorid vermochte keine Aufspaltung herbeizuführen.

Ich habe dann die Versuche zur Darstellung der Anthrachinonmercaptane inzwischen mehrfach wieder aufgenommen, jedoch erst vor kurzem mit dem gewünschten Erfolge. Bekanntlich lassen sich organische Rhodanide durch Säuren oder Schwefelalkalien zu Mercaptanen aufspalten. Ich stellte mir deshalb zunächst aus der Diazoverbindung des 1-Aminoanthrachinons mit Hilfe von Kupferrhodanür 1-Rhodananthrachinon her. Die Reaktion verläuft jedoch nicht glatt, und die Gewinnung von reinem Rhodananthrachinon ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Bei Gelegenheit dieser Versuche wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß es des Kupferrhodanürs gar nicht bedarf, daß vielmehr *beim bloßen Verkochen* der Diazorhodanide, welche sich aus den primär dargestellten Diazosulfaten durch Zusatz von Rhodan-

Digitized by Google

kalium bilden, unter Abspaltung von Stickstoff Kernrhodanide in glatter Reaktion entstehen. Diese Reaktion, ein Analogon des allgemein möglichen Ersatzes der Diazogruppe durch Jod, erwies sich bei allen bislang untersuchten Aminen des Anthrachinons als durchführbar und führte in mehreren Dutzend Fällen glatt zum Ziele. Es ist überraschend, wie überaus leicht die Rhodangruppe in den Kern eintritt, was sich u. a. darin kundgibt, daß, mit alleiniger Ausnahme des 2-Rhodananthrachinons, nie größere Mengen der entsprechenden Oxyanthrachinone nebenher gebildet werden. Besonders in den Fällen, wo das Diazosulfat krystallisiert abgeschieden werden kann, verläuft die Reaktion quantitativ, und das Rohprodukt ist direkt krystallisiert. Nicht nur die Monamine und die verschiedenartigsten Derivate dieser lassen sich so in Monorhodanide überführen, auch die Diamine sind dieser Reaktion zugänglich, wobei, wenn man beide Amidogruppen diazotiert, Dirhodanide erhalten werden, während es sich andererseits auch ermöglichen läßt, nur eine der Amidogruppen zu diazotieren, um so zu Amidomonorhodaniden zu gelangen. Auf diesem Wege sind bislang die folgenden Rhodanide dargestellt:



Die ohne Ausnahme gut krystallisierenden Rhodanide sind, wofern sie keine Hydroxyle oder basischen Gruppen enthalten, gelb oder gelbbraun gefärbt. Durch den Ein-

Digitized by Google

tritt von Hydroxylen geht die Farbe in orange über, während die basischen Derivate rotviolett bis violett gefärbt sind.

Das 1,4-Dirhodananthrachinon wurde auf einem überraschenden abnormen Wege erhalten. Diazotiert man 4-Nitro-1-aminoanthrachinon und verkocht das Diazosulfat mit Rhodankalium, so erhält man nicht das zu erwartende Nitrorhodanid, sondern das 1,4-Dirhodanid. Es wird also beim Verkochen in wäßriger Lösung die Nitrogruppe glatt durch die Rhodangruppe ersetzt, ein Analogiefall zu der anfangs beschriebenen Darstellung der aromatischen Äther des 1-Mercaptans. Als die gleiche Diazoverbindung mit Jodkalium verkocht wurde, entstand glatt das 1-Jod-4-nitroanthrachinon, wiederum ein Beweis dafür, wie gern gerade ein schwefelhaltiger Rest mit einer S-Bindung an den Kern tritt. Die gleiche Beobachtung wurde auch bei der Diazotierung von 1-Amino-4-chloranthrachinon gemacht. Auch in diesem Falle entsteht beim Verkochen mit Rhodankalium das 1,4-Dirhodanid, indem auch das Chlor durch die Rhodangruppe ersetzt wird.

Die Aufspaltung der Rhodanide zu Mercaptanen bot anfangs große Schwierigkeiten. Weder mit wäßriger Salzsäure, noch mit Lösungen dieser Säure in Alkohol oder Eisessig konnte selbst im Bombenrohr eine Spaltung erzielt werden. Erhitzt man jedoch die Rhodanide mit alkoholischem Schwefelalkali, so findet sofort eine Aufspaltung statt, wobei sich intensiv gefärbte Mercaptansalze bilden. Es gelang jedoch nicht, aus dem Reaktionsgemisch reine Mercaptane oder auch nur reine Derivate dieser zu gewinnen, was seinen Grund darin hat, daß neben der Spaltung auch noch Reduktionen an den Gruppen CO sich vollziehen, die nicht rückgängig gemacht werden können, ohne daß die Gruppe SH in Mitleidenschaft gezogen wird. Überdies haftet den erhaltenen Produkten elementarer Schwefel hartnäckig an. Es war deshalb von Wichtigkeit, daß die Beobachtung

Digitized by Google

gemacht wurde, daß die Rhodanide durch *alkoholisches Kali oder Natron* mit größter Leichtigkeit zu Mercaptanen aufgespalten werden können. Es bedarf meistens nur eines kurzen Aufkochens mit 10prozentigem alkoholischen Kali, um eine quantitative Spaltung herbeizuführen, wobei intensiv gefärbte Salze der Mercaptane neben cyansaurem Kali oder Spaltungsprodukten von diesem entstehen. Versetzt man die alkoholisch-alkalischen Lösungen mit Wasser und säuert an, so fallen die freien Mercaptane je nach ihrer Natur in Form gelber, orangeroter oder violetter Niederschläge aus. Die Darstellung der reinen Mercaptane im krystallisierten Zustande ist jedoch mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Es beruht dies darauf, daß sie außerordentlich leicht zu Disulfiden oxydiert werden, und zwar selbst dann, wenn man das Lösen unter Luftabschluß vornimmt. Man erhält beim Umkrystallisieren zwar krystallisierte Abscheidungen, die auch richtige Analysenwerte liefern, allein diese sind trotzdem nicht einheitlich, sondern bestehen aus Mischungen der Mercaptane mit den Disulfiden, was sich an unscharfen Schmelzpunkten sowie darin zeigt, daß die Gemische in Alkalien nicht vollständig löslich sind. Derivate der Mercaptane sind aus den alkalischen Lösungen jedoch in der verschiedensten Art ohne jede Schwierigkeit zu gewinnen.

Was die Farbe der Alkalisalze der Mercaptane anbelangt, so zeigt der Vergleich, daß wie beim Fluorescein, so auch hier beim Ersatz von O durch S eine „Vertiefung" der Färbung eintritt, dem folgenden Schema entsprechend:

Gelb ⟶ orange ⟶ rot ⟶ violett ⟶ blau ⟶ grün.

OH	Alkalisalz	SH	Alkalisalz
1-A.OH	rot	1-A.SH	violett
2-A.OH	gelbstichig rot	2-A.SH	blaustichig rot

Digitized by Google

OH	Alkalisalz	SH	Alkalisalz
1,4-Chinizarin	violett	1,4-	grün
1,5-Anthrarufin	gelbstichig rot	1,5-	violett
1,8-Chrysazin	blaustichig rot	1,8-	violett
1,4-Chinizarin	violett	1,4-	rein blau
1,3,4-Purpurin	blaustichig rot	1,3,4-	violett
1,4-	rotstichig violett	1,4-	rein blau
1,5-	gelbstichig rot	1,5-	violett
1,8-	gelbstichig rot	1,8-	violett

Von besonderem Interesse ist der Übergang des Chinizarins über Monothiochinizarin in Dithiochinizarin, wobei die violette Farbe der Alkalisalze des ersteren zunächst in ein reines Blau und schließlich in Grün übergeht.

Aus vorstehender Tabelle ergibt sich fernerhin, daß in der Reihe der Mercaptane die Stellung der Substituenten auf die Färbung der Salze den gleichen Einfluß ausübt, wie in der Reihe der Oxyderivate. So ist z. B

Digitized by Google

das 1-Mercaptan in alkalischer Lösung tiefer gefärbt als das 2-Mercaptan. Bei den Disubstitutionsprodukten sind diejenigen, welche zwei auxochrome Gruppen in 1,4-Stellung enthalten, den 1,5- und 1,8-Isomeren gegenüber auch hier besonders durch eine tiefere Färbung ausgezeichnet. So ist z. B. Dithiochinizarin in alkalischer Lösung grün gefärbt, während Dithioanthrarufin und Dithiochrysazin sich violett lösen. Die gleiche Erscheinung finden wir bei den Aminomercaptanen wieder, von denen die 1,4-Verbindung sich rein blau löst, wohingegen das 1,5- und 1,8-Isomere violett gefärbt ist. Was den Eintritt nichtauxochromer Substituenten anbelangt, so ruft dieser auch bei den Mercaptanen nur eine geringfügige Änderung der Standardfarbe hervor. So löst sich z. B. das 5-Chlor-1-mercaptan fast mit der gleichen Farbe in Alkalien, wie das nichtsubstituierte 1-Mercaptan, und das gleiche gilt von den Sulfosäuren des 1-Mercaptans.

Derivate der Mercaptane.

Auch die Mercaptane des Anthrachinons lassen sich durch Oxydation in alkalischer Lösung leicht und quantitativ in gut krystallisierte Disulfide überführen. Die Eigenfarbe dieser ist in gesetzmäßiger Weise von der Art, Zahl und Stellung der Substituenten abhängig. Bei der Besprechung der färbenden Eigenschaften der Mercaptane wird hiervon ausführlich gehandelt werden. Aus Dimercaptanen können keine einheitlichen Disulfide erhalten werden. Die Mercaptane des Anthrachinons reagieren ferner mit größter Leichtigkeit mit Halogenalkylen unter Bildung von Mercaptanäthern. Versetzt man wäßrig-alkoholisch-alkalische Lösungen von Mercaptanen, wie solche bei der Spaltung der Rhodanide erhalten werden, mit Halogenalkyl, so wird das Reaktionsgemisch schon nach ganz kurzem gelinden Erhitzen entfärbt, wobei sich meistens direkt krystallisierte Äther abscheiden. Auf diesem Wege wurden viele Methyl-, Äthyl-, Benzyl- u. a. Äther dargestellt. Durch Oxydation

Digitized by Google

lassen sich diese in Sulfone überführen. Auch Dihalogenkohlenwasserstoffe reagieren glatt mit 2 Mol. der Mercaptane, wobei unter Anwendung von Äthylenbromid Derivate des Dithioglykols entstehen, z. B.

$$A.S—CH_2.CH_2—S.A.$$

Die größere Reaktionsfähigkeit der Mercaptane gegenüber den Oxyanthrachinonen zeigt sich ferner darin, daß erstere leicht und glatt auch mit Halogen reagieren, welches an einem doppelt gebundenen C-Atom haftet. Aus dem 1-Mercaptan und s-Dichloräthylen erhält man z. B. den Acetylenäther A.S—CH=CH—S.A.

Auch hier zeigen sich in der Eigenfarbe wieder bestimmte Gesetzmäßigkeiten. Während der Äthylenäther gelb gefärbt ist, besitzt der Acetylenäther eine tiefrote Farbe. Durch eine Doppelbindung wird somit die Farbe vertieft, was sich später noch in einem anderen Falle zeigen wird.

Mit Monochloressigsäure reagieren alkalische Mercaptanlösungen ebenfalls äußerst leicht, indem sich Anthrachinoylderivate der Thioglykolsäure bilden, z. B. $A.S—CH_2.COOH$. Die Alkalisalze dieser besitzen nicht mehr die intensive Färbung der Mercaptansalze, sondern sind gelb gefärbt, falls nicht auxochrome Gruppen die Farbe nüancieren.

Während die bis jetzt beschriebenen Mercaptanderivate auch in anderen Reihen bekannt sind und in der Anthrachinonreihe nur die Leichtigkeit ihrer Bildung bemerkenswert ist, lassen sich hier noch andere Mercaptanderivate darstellen, die in niedrigermolekularen Reihen bislang nicht beschrieben sind, und deren Reindarstellung in der Anthrachinonreihe nur durch deren große Krystallisationsfähigkeit ermöglicht wird. Läßt man z. B. auf das 1-Mercaptan in alkalischer Lösung einen großen Überschuß von Äthylenbromid einwirken, so wird das H-Atom der SH-Gruppe durch den Bromäthylrest ersetzt, und man erhält den Bromäthyläther des Mercaptans $A.S.CH_2.CH_2Br$, der gelb gefärbt ist. Erhitzt man diesen

Digitized by Google

mit alkoholischem Kali, so wird HBr abgespalten, und es bildet sich der entsprechende Vinyläther $A.S.CH=CH_2$, der durch das Vorhandensein der Doppelbindung tief braunrot gefärbt ist. Dieser lagert 2 Atome Brom an und geht dabei in den intensiv gelb gefärbten Dibromäthyläther $A.S.CHBr.CH_2Br$ über. Aus ihm läßt sich durch alkoholisches Kali zweimal HBr abspalten, wobei der rot gefärbte Acetenyläther $A.S.C\equiv CH$ entsteht. Dieser vermag ein schwach verpuffendes Silbersalz zu bilden. Es läßt sich somit die folgende Reaktionsfolge ausführen:

$$A.S.CH_2.CH_2Br \longrightarrow A.S.CH=CH_2 \longrightarrow A.S.CHBr.CH_2Br \longrightarrow A.S.C\equiv CH.$$

In gleicher Weise läßt sich aus dem 1-Mercaptan und einem Überschuß von Dichloräthylen der Monochlorvinyläther $A.S.CH=CHCl$ gewinnen, der durch Abspaltung von HCl den eben erwähnten Acetenyläther liefert.

Läßt man auf den Monobromäthyläther Kaliumacetat einwirken, so wird das Bromatom durch den Essigsäurerest ersetzt und man erhält das Acetylderivat $A.S.CH_2.CH_2.OOC.CH_3$ eines Oxäthyläthers $A.S.CH_2.CH_2.OH$, welch' letzteren man durch Verseifung des ersteren gewinnen kann. Bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf den Bromäthyläther wird das Bromatom durch den Oxalkylrest ersetzt, wobei die Äther des Oxäthyläthers z. B. $A.S.CH_2.CH_2.OCH_3$ entstehen. Aus dem Dibromäthyläther und absolutem Alkohol bildet sich beim Erhitzen der Diäthyläther eines Dioxäthylmercaptanäthers

$$\begin{array}{l} A.S.CH.CH_2.OC_2H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad OC_2H_5 \end{array},$$

während beim Erhitzen mit alkoholischem Kali unter geeigneten Bedingungen 1 Mol. HBr abgespalten und das zweite Bromatom durch Oxäthyl ersetzt wird, so daß ein Äthoxyvinyläther

Digitized by Google

$$A.S.C{=}CH_2$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad OC_2H_5\ ,$$

der rot gefärbt ist, entsteht.

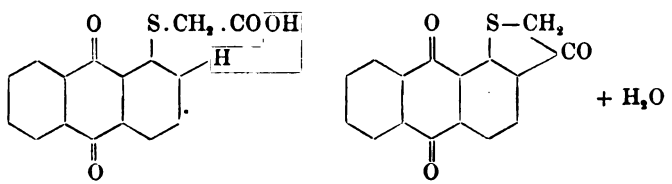
Es möge nicht unerwähnt bleiben, daß die Konstitution des Äthoxyvinyläthers nicht ganz sicher ist, indem, abgesehen von Stereoisomerie, es nicht ausgeschlossen ist, daß ihm die folgende Formel zukommt:

$$A.S.CH{=}CH.OC_2H_5.$$

Bei den Versuchen, aus dem Dibromäthyläther 2 Mol. HBr abzuspalten, wurde dieser u. a. auch mit Pyridin erhitzt, wobei eine tief rote Verbindung erhalten wurde, die sich überraschenderweise mit dem oben erwähnten Acetylenäther des Mercaptans identisch erwies. Vermutlich hat hier eine Abspaltung von 2 Mol. Methylenbromid stattgefunden.

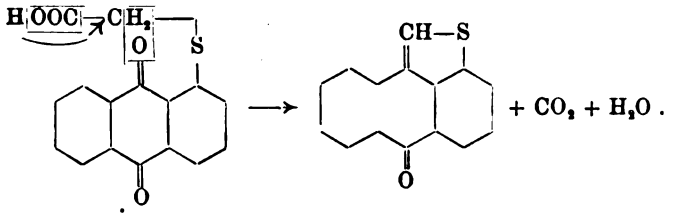
Ringschlüsse an der 1-Mercaptangruppe.

Es erschien nicht ausgeschlossen, daß bei der Einwirkung wasserabspaltender Mittel auf die 1-Anthrachinonylthioglykolsäure eine Reaktion in folgendem Sinne sich vollziehen könnte:

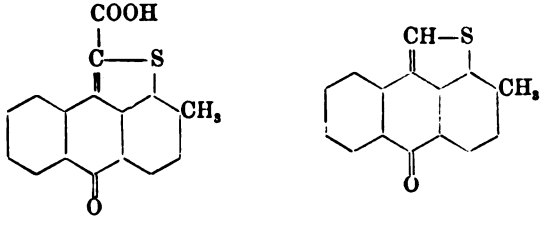


Aus dem so erhaltenen Produkte hätte man dann zu dem Thioindigo der Anthrachinonreihe gelangen können. Zu diesem Zwecke wurde die Thioglykolsäure mit Essigsäureanhydrid erhitzt, wobei in guter Ausbeute ein schön krystallisierendes Reaktionsprodukt erhalten wurde. Die Analyse ergab, daß bei der Reaktion nicht nur ein Molekül Wasser, sondern überdies noch ein Molekül CO_2 abgespalten ist. Die Reaktion läßt sich nur so erklären, daß nach der benachbarten CO-Gruppe ein Thiophenringschluß stattgefunden hat:

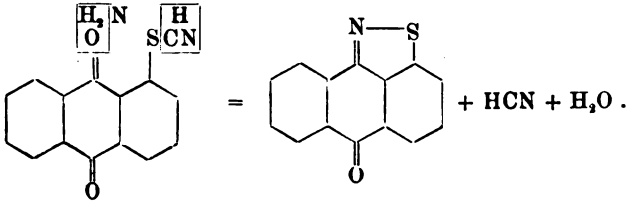
Digitized by Google



Das 1-Anthrachinothiophen ist wie das Anthrachinon selbst nur schwach gelb gefärbt, so daß durch die neue Ringbildung eine Farbenänderung nicht bedingt wird. Die Neigung zur Bildung des Thiophenringes ist so groß, daß es in einem Falle überhaupt nicht gelang, aus dem Mercaptan und Chloressigsäure die Thioglykolsäure zu gewinnen, indem sich direkt das Thiophen und neben diesem dessen Carbonsäure bildete. Es war dies der Fall beim 2-Methylanthrachinon-1-mercaptan, und die besonders leicht verlaufende Ringbildung dürfte wohl sterische Ursachen haben:

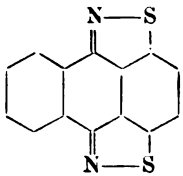


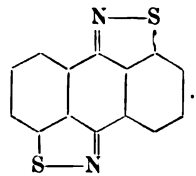
Eine andere ebenfalls sehr glatt verlaufende Ringbildung wurde beobachtet, als α-Rhodanide mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak in der Bombe erhitzt wurden, wobei in guter Ausbeute schön krystallisierende Verbindungen erhalten wurden, deren Analyse ergab, daß aus einem Molekül eines Monorhodanides und einem Molekül Ammoniak je ein Molekül Blausäure und Wasser abgespalten ist. Es muß deshalb hier nach folgender Gleichung eine Thiazolbildung stattgefunden haben:



Digitized by Google

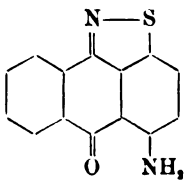
In gleicher Weise wurden aus dem 1,4- und 1,5-Dirhodanid das 1,4- und 1,5-Anthrachinodithiazol gewonnen:

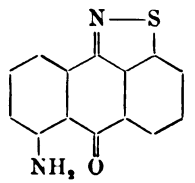




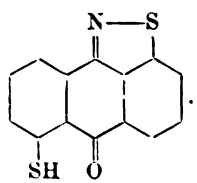
Alle diese Thiazole sind nur hellgelb gefärbt, so daß auch durch diesen Ringschluß, selbst wenn er zweimal eingetreten ist, keine wesentliche Farbenänderung der Muttersubstanz, des Anthrachinons, hervorgerufen wird.

In der gleichen Weise wurden aus 1,4- und 1,5-Amidorhodamid die entsprechenden Amidothiazole gewonnen, von denen ersteres intensiv goldgelb gefärbt ist, während letzteres wie 1-Aminoanthrachinon eine rote Farbe besitzt:





In diesen Amidothiazolen konnte nun wie in den Amidoanthrachinonen die Amidogruppe durch Rhodan ersetzt werden. Bei der Spaltung dieser Rhodanide durch alkoholisches Kali wurden Thiazolmercaptane erhalten, deren alkalische Lösungen wie die des Anthrachinon-1-mercaptans violett gefärbt sind, so daß auch hier wiederum der Thiazolring ohne Einfluß auf die Färbung ist:



Digitized by Google

Die Mercaptane des Anthrachinons als Farbstoffe.

Die ersten Färbeversuche wurden in der Weise ausgeführt, daß Wolle mit einer alkalischen Lösung des 1-Mercaptans, wie sie bei der Aufspaltung des 1-Rhodanides erhalten wird, getränkt und dann der Luft ausgesetzt wurde: Die violette Farbe des Mercaptansalzes verschwindet bald, und es scheidet sich das gelbe Disulfid ab. Diese Färbemethode ist jedoch äußerst unvollkommen, indem der größte Teil des Disulfides beim Waschen mit Wasser fortgeht und das auf der Faser haftende Disulfid sehr ungleichmäßig und fleckig angefärbt hat. Später wurde die Beobachtung gemacht, daß man durch Kochen der Wolle mit einer wäßrigen Suspension des freien Mercaptans schöne und gleichmäßige Ausfärbungen erhält, und es wurde deshalb stets in folgender Weise verfahren: Man spaltet das Rhodanid mit alkoholischem Kali auf, verdünnt mit viel Wasser, filtriert und säuert mit Essigsäure schwach an, wobei die freien Mercaptane ausfallen. In die so erhaltene Suspension bringt man gut genetzte Wolle und erhitzt allmählich bis schließlich zum lebhaften Sieden. Man beobachtet hierbei folgendes: Hält man die Temperatur längere Zeit bei 40—50°, so zieht das Mercaptan fast vollständig auf die Wolle auf. Daß die Färbung unter diesen Umständen dem Mercaptan zuzuschreiben ist, ergibt sich daraus, daß beim Seifen der größte Teil des Farbstoffes wieder abgezogen wird. Nur eine ganz schwache Färbung, die auf die Bildung geringer Mengen von Disulfid zurückzuführen ist, hinterbleibt. Erhitzt man jedoch bis zum lebhaften Sieden, so tritt oberhalb 50° eine Farbenänderung unter Aufhellung ein, und nun ist die Färbung gegen Seife beständig. Die so erhaltenen Färbungen entsprechen der Farbe der Disulfide, so daß der ganze Färbevorgang darauf beruht, daß bei niederen Temperaturen das freie Mercatpan sich mit der Wolle vereinigt, worauf bei höherer Temperatur eine Oxydation des Mercaptans zum Disulfid erfolgt. Wie

Digitized by Google

diese Oxydation zustande kommt, soll noch näher untersucht werden. Anfangs schien es, als ob diese durch den Sauerstoff der Luft erfolgte. Versuche ergaben jedoch, daß die gleichen Ausfärbungen auch in einem luftfreien Kohlensäurestrom erhalten werden können.

Ein weiterer Beweis dafür, daß beim Ausfärben auf der Faser sich Disulfide bilden, wurde dadurch erbracht, daß die bei niederer Temperatur gegen Seife unbeständige Mercaptanfärbung mit kaltem verdünnten Wasserstoffsuperoxyd behandelt wurde, wodurch ebenfalls die seifenechte Disulfidfärbung entstand.

Mit den fertigen Disulfiden direkt zu färben, war wegen deren Unlöslichkeit unmöglich. Sie lassen sich zwar durch Küpen löslich machen; allein hierbei tritt auch eine Reduktion der Disulfidgruppe ein, so daß dieser Weg nicht einwandfrei ist. Ein direkter Beweis ließ sich jedoch dadurch erbringen, daß aus Mercaptansulfosäuren (1,5—1,6 und 1,7) die reinen Disulfiddisulfosäuren in krystallisiertem Zustande dargestellt wurden. Diese besitzen eine so große Affinität zur Wollfaser, daß man sie, um gleichmäßige Ausfärbungen zu erhalten, allmählich in kleinen Anteilen der Flotte zufügen muß. Letztere wird quantitativ bis zur Wasserklarheit ausgezogen. Die mit der reinen 1,7-Disulfiddisulfosäure erhaltene Färbung war absolut gleich derjenigen, welche die entsprechende Mercaptansulfosäure lieferte. Auch bei den entsprechenden Verbindungen der 1,5- und 1,6-Reihe war die Nuance in beiden Fällen die gleiche, nur waren die mit den freien Mercaptansulfosäuren erhaltenen Färbungen etwas trüber, was ja auch begreiflich ist, da im letzteren Falle neben dem eigentlichen Färbevorgange noch eine chemische Reaktion, die mit Nebenreaktionen verknüpft sein kann, sich vollziehen muß. Die Mercaptane geben nur auf Wolle schöne Ausfärbungen. Seide wird zwar auch angefärbt, allein wesentlich schwächer als Wolle. Baumwolle wird nicht gefärbt.

Die Disulfidfarbstoffe zeichnen sich durch ein großes

Digitized by Google

Egalisierungsvermögen aus. Man braucht die Wolle ohne dauerndes Umziehen mit der Mercaptanpaste nur unter mehrfachem Umschütteln zum Kochen zu erhitzen und erhält so wenigstens im kleinen sehr gleichmäßige Ausfärbungen.

Das 1-Mercaptan liefert sehr leicht ein kräftiges reines Goldgelb, wobei das Bad fast vollkommen ausgezogen wird. Ganz anders verhält sich das 2-Mercaptan. Dieses geht auch leicht als solches auf die Wolle, wobei anfangs schmutzig gelbe und später gelbbraune Ausfärbungen entstehen. Behandelt man schwache Ausfärbungen mit Seife, so geht der größte Teil des Mercaptans in Lösung, und es hinterbleibt ein wenig intensives unansehnliches Gelb. Auch bei stärkeren Färbungen geht selbst nach einstündigem Kochen beim Seifen viel Mercaptan herunter, und das haften bleibende Disulfid ist schmutzig gelbbraun gefärbt. Diese Erscheinungen beruhen darauf, das ja allgemein die 2-Verbindungen des Anthrachinons weniger gefärbt sind, als die der 1-Reihe, und daß überdies die Oxydation der 2-Mercaptane auf der Wolle wie auch in Lösung sich bei weitem *schwieriger* vollzieht als die der 1-Mercaptane. So war es z. B. auch möglich, das 2-Mercaptan ohne Schwierigkeit durch Umkrystallisieren rein zu gewinnen. Wie das 2-Mercaptan verhalten sich auch dessen Sulfosäuren. Soweit sich z. Z. übersehen läßt, ist dies ein allgemeiner Unterschied zwischen α- und β-Mercaptanen.

Äußerlich ähnlich wie beim β-Mercaptan liegen die Verhältnisse beim 1,4-, 1,5- und 1,8-Dimercaptan, die ebenfalls nur schmutzig braune Färbungen liefern, trotzdem sie zwei α-SH-Gruppen enthalten. Der Grund für die mangelnde Farbstoffnatur ist hier allerdings ein anderer und dürfte wohl darin zu suchen sein, daß bei der Oxydation nicht ein einziges neutrales Disulfid sich bilden kann, sondern daß Gemische von Polydisulfiden entstehen, die an den Endmolekülen noch je eine freie SH-Gruppe enthalten. — Was die Derivate des 1-Mercap-

Digitized by Google

tans anbelangt, so ergab sich, daß die Einführung nicht-auxochromer Gruppen keine wesentliche Veränderung der Grundfarbe hervorruft. So liefert z. B. das 5-Chlor-1-mercaptan auch ein Gelb, welches nur etwas rötlicher ist als das des nicht substituierten 1-Mercaptans. Einen etwas größeren Einfluß ruft die Methoxylgruppe hervor, besonders wenn sie sich in der 4-Stellung befindet, indem das 4-Methoxy-1-mercaptan ein ausgesprochenes, allerdings noch stark gelbstichiges Orange liefert. Auch Sulfogruppen rufen keine wesentliche Änderung hervor. Die 5-Sulfosäure des 1-Mercaptans liefert ein fast reines Gelb, während die 6- und 7-Sulfosäure etwas mehr nach Orange hin anfärben. Es sei besonders betont, daß auch diese Sulfosäuren gegen Seife beständig sind.

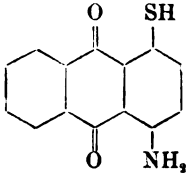
Führt man dagegen in das 1-Mercaptan auxochrome basische Gruppen ein, so wird die Färbung dadurch wesentlich modifiziert. Das 4-Amino-1-mercaptan liefert nämlich ein schönes, stark blaustichiges Rot, während 5-Amino-1-mercaptan gelbstichig rot und 8-Amino-1-mercaptan rein rot färbt. Wir haben hier wiederum die allgemeine Erscheinung, daß eine auxochrome Gruppe in der 4-Stellung die Farbe mehr vertieft, als wenn sie sich in der 5- oder 8-Stellung befindet. Weiterhin wird auch hier bestätigt, daß die 1,8-Derivate tiefer gefärbt sind als die entsprechenden 1,5-Derivate.

Ersetzt man in der Amidogruppe der Aminomercaptane ein H-Atom durch einen Alkylrest, so wird die Farbe weiterhin vertieft. Das blaustichige Rot des 1,4-Aminomercaptans geht beim 4-Methylamino-1-mercaptan in ein rotstichiges Violett über. Das gelbstichige Rot des 1,5-Aminomercaptans verwandelt sich durch die Einführung einer Methylgruppe in ein Bordeauxrot.

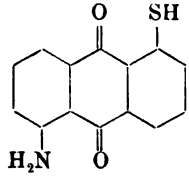
Noch weiter vertieft wird die Farbe, wenn man in die Amidogruppe zwei Alkylreste einführt. 4-Dimethylamino-1-mercaptan liefert ein nur schwach rotstichiges Blau, während die entsprechende 1,5-Verbindung rot mit etwas Blaustich anfärbt.

Digitized by Google

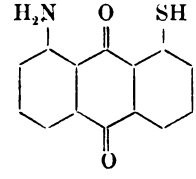
Auch bei diesen sekundären und tertiären Aminen bestätigt sich wieder die Gesetzmäßigkeit, daß die 1,4-Stellung bezüglich der Vertiefung besonders bevorzugt ist.



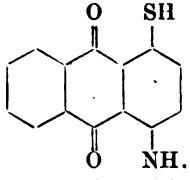
blaustichig rot



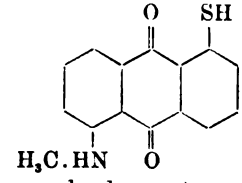
gelbstichig rot



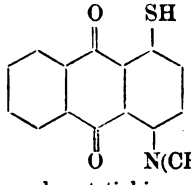
rot



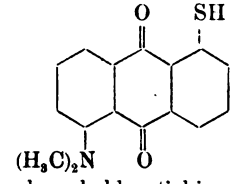
rotstichig violett



bordeauxrot

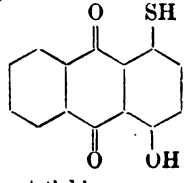


schwach rotstichiges Blau

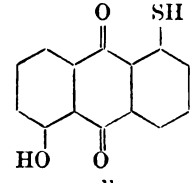


schwach blaustichiges Rot.

Durch die Einführung einer auxochromen Oxygruppe in das 1-Mercaptan wird eine Vertiefung der Farbe hervorgerufen, wenn erstere sich in der 4-Stellung befindet, indem das Gelb des 1-Mercaptans in ein stark rotstichiges Orange verwandelt wird. Führt man jedoch die Oxygruppe in die 5-Stellung ein, so wird das ursprüngliche Gelb nur wenig nuanciert. Auch hier wiederum die Bevorzugung der 1,4-Stellung. Die Färbungen sind trotz der freien Oxygruppen gegen Seife beständig.



rotstichig orange



gelb

Digitized by Google

Wie schon oben hervorgehoben wurde, wird durch die Schließung eines Thiazolringes die Eigenfarbe der Rhodanide sowie die Farbe der Alkalisalze der Mercaptane gegenüber den entsprechenden Anthrachinonderivaten kaum verändert. Das gleiche ergab sich bei den Ausfärbungen mit den Thiazolmercaptanen. Sowohl das 1,5- wie 1,8-Thiazolmercaptan färbt gelb wie das einfache 1-Mercaptan.

Was schließlich die Oxymercaptane anbelangt, so erwiesen sich diese auch noch als polychromatische Farbstoffe, indem sie auch auf mit Metalloxyden gebeizter Wolle in Form von Metalllacken aufziehen. Bevorzugt ist hier wieder das 4-Oxy-1-mercaptan, welches auf mit Tonerde gebeizter Wolle statt des rotstichigen Orange, welches es auf reiner Wolle liefert, türkischrotähnlich anfärbt. Auf chromierter Wolle wird ein Braunrot erhalten. Das auf reiner Wolle gelb ziehende 5-Oxy-1-mercaptan färbt auf Tonerdebeize orange, auf Chrombeize braun. Da das nichtsubstituierte 1-Mercaptan auf gebeizter Wolle genau so wie auf ungebeizter anfärbt, die SH-Gruppe somit der Lackbildung nicht fähig ist, so müssen die Färbungen der Oxymercaptane auf gebeizter Wolle in der Weise zustande kommen, daß sich zunächst die Dioxydisulfide bilden, welche dann, sobald sie auf der Faser haften, mit dem Metalloxyd an den Oxygruppen beim längeren Kochen Salzbildung eingehen, welche beiden Phasen auch an der Farbenveränderung während des Färbeprozesses beobachtet werden können.

Die Äther der Mercaptane als Farbstoffe.

Wie auf S. 113 erwähnt, wird die Nitrogruppe des 1-Nitroanthrachinons beim Erhitzen mit aromatischen Mercaptanen durch den Thioarylrest glatt ersetzt. Als nun für die Gewinnung der Amidosulfosäuren die entsprechenden Nitrosulfosäuren dargestellt werden mußten, ergab sich, daß in letzteren die Nitrogruppe schon in

Digitized by Google

wäßrig-alkalischer Lösung mit größter Leichtigkeit durch einen Thioarylrest ersetzt werden kann. Die so erhaltenen Sulfosäuren sind Wollfarbstoffe und sollen zum Unterschiede von den Disulfidfarbstoffen als Sulfidfarbstoffe bezeichnet werden. Die Reaktion wurde ausgeführt mit der 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Nitrosulfosäure. Versetzt man die siedende wäßrige Lösung der Kaliumsalze der Nitrosulfosäuren mit einer alkoholisch-alkalischen Lösung der berechneten Menge eines aromatischen Mercaptans, so tritt fast augenblicklich eine Umsetzung ein, wobei sich die Lösung intensiv gelb oder orange färbt und das Kaliumsalz der Thioäthersulfosäure oft schon in der Siedehitze oder mindestens beim Erkalten krystallisiert mit fast quantitativer Ausbeute sich abscheidet. Zur Verwendung gelangten die folgenden Mercaptane: Phenylmercaptan, p-Tolylmercaptan, Thiosalicylsäure, p-Nitrophenylmercaptan. Auch mit Benzylmercaptan und aliphatischen Mercaptanen gelingt die Reaktion, jedoch mit bei weitem schlechterer Ausbeute, indem überdies die Mercaptane in Disulfide übergehen und dabei die Nitrosulfosäure zur Amidosulfosäure reduzieren. Bezüglich der färbenden Eigenschaften ergab sich, daß weder die Natur des Mercaptans noch die Stellung der Sulfogruppe von wesentlichem Einfluß ist. In allen Fällen werden gelbe Töne erzeugt, die nur wenig nach orange oder gelbbraun variieren. Die Ausfärbung erfolgt in schwach essigsaurer Lösung. Die Affinität zur Wollfaser ist so groß, daß nach kurzem Kochen das Bad vollständig ausgezogen ist. Die Färbungen sind gegen Seife sehr beständig. Zu dieser Klasse von Farbstoffen gehören auch die Alkyläther der Mercaptansulfosäuren, welche jedoch auf einem anderen Wege, nämlich durch Alkylieren der Mercaptansulfosäuren, gewonnen sind.

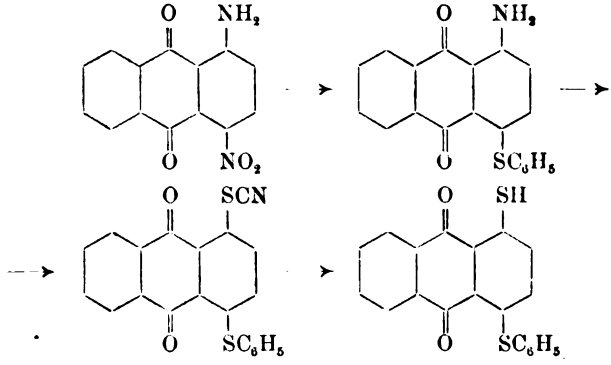
Gemischte Disulfid-Sulfidfarbstoffe.

Erhitzt man 1-Amino-4-nitroanthrachinon mit aromatischen Mercaptanen, so wird auch hier die Nitrogruppe

Digitized by Google

glatt durch den Mercaptanrest ersetzt, und man erhält Aminothioäther. Diese lassen sich diazotieren und wie oben in Kernrhodanide überführen. Durch Aufspalten erhält man Thioäthermercaptane (Monoäther des Dithiochinizarins), die als Disulfide Wolle färben, und mit denen die oben beschriebenen Mercaptanreaktionen ausgeführt werden können. Wie zu erwarten, wird durch den Eintritt der selbst chromophoren Thioäthergruppe die Färbung vertieft. Das matte Gelb des 1-Mercaptans geht durch die Einführung der Thioarylgruppe in ein *intensives Orange* über.

Reaktionsfolge: z. B.



II. Spezieller Teil.

A. Mercaptane.

Diazotierung der Amine in konz. Schwefelsäure.

Da die Amine der Anthrachinonreihe infolge ihrer schwach basischen Eigenschaften sich in verdünnten Mineralsäuren nicht lösen, so wurde die Diazotierung meistens in konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde das Amin bei Zimmertemperatur in konz. Schwefelsäure eingetragen (im Durchschnitt 1 g Amin in 5—10 ccm), worauf beim Umrühren sofortige Lösung eintritt. Die Diazotierung mit festem

Digitized by Google

oder in Wasser gelöstem Nitrit bietet Schwierigkeiten, so daß stets mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert wurde. Letztere wurde in der Weise dargestellt, daß möglichst reines Natriumnitrit (3—5 Proz. mehr als der Theorie entsprechend) in fein pulverisiertem Zustande unter Wasserkühlung allmählich in konz. Schwefelsäure (1 g Nitrit; 15 ccm Schwefelsäure) unter Umrühren eingetragen wurde, wobei nur Spuren von NO_2 entweichen dürfen. Um die Bildung der Nitrosylschwefelsäure zu vervollständigen, erwärmt man schließlich noch kurze Zeit auf dem Wasserbade auf 40—50°, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Die eigentliche Diazotierung erfolgt in der Weise, daß man zu der Lösung des Amins unter Umrühren die Nitrosylschwefelsäure tropfenweise fließen läßt, was bei der Beständigkeit der in Frage kommenden Diazoverbindungen ohne Kühlung bei Zimmertemperatur geschehen kann. Die Zeit, welche zur Vollendung der Diazotierung erforderlich ist, hängt von der Natur des Amins ab. In manchen Fällen verläuft sie sofort, in anderen erst im Laufe einiger Stunden; unter Umständen ist es sogar erforderlich, das Reaktionsgemisch über Nacht sich selbst zu überlassen, in welch' letzteren Fällen ein dauerndes Rühren überflüssig ist, da es sich stets um eine homogene Lösung handelt. Die Beendigung der Diazotierung kann in verschiedener Weise erkannt werden. So kann man z. B. einen Tropfen der Lösung mit Wasser verdünnen und in bekannter Weise mit Jodkalium-Stärkepapier auf salpetrige Säure prüfen. Auch schon das bloße Verdünnen einer Probe mit Eis oder Wasser gibt Auskunft über den Verlauf der Diazotierung. Fällt hierbei ein intensiv gefärbter Niederschlag aus, so ist noch undiazotiertes Amin vorhanden. Tritt jedoch vollständige Lösung ein oder scheidet sich ein heller, meistens krystallisierter Niederschlag aus, der auf weiteren Zusatz von Wasser unter eventuellem gelinden Erwärmen in Lösung geht, so ist die Diazotierung beendet.

Digitized by Google

Darstellung der Rhodanide.

Um die Diazogruppe durch Rhodan zu ersetzen, kann in verschiedener Weise verfahren werden. In vielen Fällen sind die Diazosulfate in nicht zu viel kaltem Wasser schwer löslich. Man verfährt dann in der Art, daß man die Diazolösung vorsichtig unter Umrühren auf nicht zu viel zerkleinertes Eis gießt, wobei zweckmäßig auch noch von außen durch eine Kältemischung gekühlt werden kann. Nach dem Schmelzen des Eises wird dann das meistens krystallisiert abgeschiedene Diazosulfat an der Saugpumpe abfiltriert, wobei nicht mit Wasser nachgewaschen werden darf. Ist die abfiltrierte Diazoverbindung in viel Wasser löslich, so versetzt man den Niederschlag so lange mit Wasser, bis Lösung eingetreten ist. Sollte hierbei ein geringer unlöslicher Rückstand bleiben, so wird von diesem abfiltriert. Die kalte Diazolösung wird sodann mit einer 20prozentigen wäßrigen Lösung von Rhodankalium versetzt, wobei man die dem angewandten Amin gleiche Gewichtsmenge von Rhodankalium verwendet.

Es scheidet sich hierbei fast immer ein tiefgefärbtes Diazorhodanid in krystallisierter Form aus. Man erwärmt nun das Reaktionsgemisch allmählich auf dem Wasserbade, wobei Stickstoff entweicht und der Niederschlag wieder heller wird. Zur Vollendung der Reaktion erhitzt man schließlich noch über freier Flamme, bis das Schäumen aufgehört und das Reaktionsprodukt sich zusammengeballt hat. Vielfach ist letzteres direkt krystallisiert.

In manchen Fällen läßt sich ein leicht lösliches Diazosulfat aus nicht zu verdünnter Lösung durch festes Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsulfat aussalzen. In einem solchen Falle filtriere man das feste Diazosalz ab und verfahre wie oben.

Ist das abfiltrierte Diazosulfat in Wasser sehr schwer löslich, so wird es mit Wasser aufgeschlämmt, wie oben mit Rhodankalium versetzt und dann verkocht. Scheidet

Digitized by Google

sich beim Versetzen der Diazolösung mit Eis kein festes Diazosulfat ab, und läßt sich dieses auch nicht mit Alkalisulfat aussalzen, so verdünnt man stark mit Wasser versetzt mit Rhodankalium und verfährt sonst wie oben. In diesem Falle sind die Rhodanide weniger rein, wie wenn man von festem Diazosulfat ausgeht.

Diazotierung der Amine mit verdünnter Schwefelsäure.

In den meisten Fällen, wo das Diazosulfat sich aus der Lösung in konz. Schwefelsäure beim Versetzen mit Eis nicht fest abscheidet, wurde in der Weise verfahren, daß das Amin in konz. Schwefelsäure gelöst und das Sulfat durch allmähliches Hinzufügen von Eis ausgefällt wurde. Nach dem Abfiltrieren suspendiert man das Salz in Wasser, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und diazotiert mit wäßrigem Natriumnitrit, bis fast völlige Lösung eingetreten ist, worauf nach dem Abfiltrieren mit Rhodankalium versetzt und verkocht wird. Diese Methode bietet bei leicht löslichen Diazosulfaten der soeben beschriebenen gegenüber den Vorteil, daß die Rhodanide bei weitem reiner ausfallen, als wenn man in konz. Schwefelsäure diazotiert, so daß diese beim Verkochen im großen Überschuß vorhanden ist. Will man ein Amin diazotieren, welches außer der Amidogruppe noch einen tertiären Aminrest, z. B. die Dimethylamido- oder Piperidogruppe, enthält, so kann hierbei die Anwendung von konz. Schwefelsäure überhaupt umgangen werden. Infolge der ziemlich stark basischen Eigenschaften dieser Amine lösen sich letztere bereits in verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen auf, so daß die Diazotierung in normaler Weise erfolgen kann, wobei es nicht störend wirkt, daß die Sulfate der Amine sich beim Abkühlen der Lösung in verdünnter Schwefelsäure krystallisiert abscheiden.

Aufspaltung der Rhodanide.

Die Aufspaltung der Rhodanide wurde meistens mit alkoholischem Kali bewirkt. Dies wurde in der Weise

Digitized by Google

hergestellt, daß z. B. 10 g festes Kali (mit Alkohol gereinigt) mit 5 ccm Wasser und sodann mit 90 g gewöhnlichem Alkohol versetzt wurden, worauf bis zur Lösung erhitzt wurde. Die Spaltung der Rhodanide erfolgte in der Art, daß letztere möglichst fein pulverisiert mit Alkohol zu einem dicken Brei verrieben und sodann mit dem alkoholischen Kali versetzt wurden, wobei auf je 1 g Rhodanid 10 ccm der Kalilösung zur Anwendung gelangten.

Erhitzt man bis zum gelinden Sieden des Alkohols, so tritt sehr bald ein Farbenumschlag ein, indem sich die violett, blau oder grün gefärbten Salze der Mercaptane bilden. In den meisten Fällen ist die Aufspaltung in wenigen Minuten beendet, was man daran erkennt, daß alles Rhodanid in Lösung gegangen ist und eine Probe sich in Wasser vollständig auflöst. Zuweilen sind die Kaliumsalze in Alkohol schwer löslich, so daß erst auf Zusatz von Wasser Lösung eintritt. In einigen Fällen bedarf es eines längeren Erhitzens (1—2 Stunden) am Rückflußkühler, was meistens dann der Fall ist wenn das Rhodanid basische Gruppen (Amino, Methylamino, Dimethylamino, Piperido) enthält.

Verdünnt man nach beendigter Spaltung das gesamte Reaktionsgemisch mit etwa dem gleichen Volumen Wasser und filtriert von geringen Mengen unveränderten Rhodanides sowie von etwas Disulfid ab, so können die so erhaltenen Lösungen ohne weiteres für die Darstellung der verschiedenen Derivate verwendet werden.

Die Aufspaltung der Rhodansulfosäuren zu den Mercaptanen gelingt schon sehr rasch und quantitativ beim Kochen mit wäßrigem Kali.

1. Anthrachinon-1-mercaptan.

Rhodanid. Eine Lösung von 10 g 1-Amidoanthrachinon in 30 ccm konz. Schwefelsäure wird, wie im allgemeinen Teile angegeben, mit einer Lösung von 3,6 g Natriumnitrit in 50 ccm Schwefelsäure diazotiert. Nach

Digitized by Google

zwei- bis vierstündigem Stehen gießt man auf etwa 150—200 g Eis, wobei man von außen kühlen kann, und saugt den goldgelben, krystallisierten Niederschlag an der Saugpumpe scharf ab. Man löst ihn dann, ohne ihn mit Wasser ausgewaschen zu haben, in 500 ccm Wasser, wobei man auf 40—50° erwärmt, und filtriert die rötliche Lösung von geringen Mengen unlöslicher Verunreinigungen ab. Das klare Filtrat wird dann mit einer Lösung von 10 g Rhodankalium in 50 ccm Wasser versetzt, wobei das Diazorhodanid in roten Nadeln ausfällt. Man erhitzt dann in einem geräumigen Gefäße eine Stunde auf dem Wasserbade und schließlich noch so lange über freier Flamme, bis das Schäumen aufgehört und der Niederschlag eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Das krystallisierte rohe Rhodanid wird sodann abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an rohem Rhodanid beträgt mindestens 90 Proz. der Theorie. Sie kann noch weiter verbessert werden, indem man das erste schwefelsaure Filtrat mit festem Ammoniumsulfat sättigt, das krystallisiert abgeschiedene Diazosulfat abfiltriert und wie beschrieben mit Rhodankalium verkocht.

Das Rhodanid ist in Äther, Alkohol, Benzol, Eisessig u. a. schwer löslich und wird am besten aus Nitrobenzol umkrystalllsiert, wobei man zweckmäßig in der Art verfährt, daß man das Rhodanid erst dann in das Nitrobenzol einträgt, wenn letzteres fast bis auf den Siedepunkt erhitzt ist. Beim Abkühlen scheidet sich das Rhodanid in Form gelber Nadeln vom Schmelzp. 241° ab.

0,1995 g gaben 0,1741 $BaSO_4$.
0,1475 g „ 6,75 ccm Stickgas bei 16,5° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_7NSO_2$	Gef.
S	12,09	11,98
N	5,29	5,23

Disulfid. Die Darstellung der Disulfide erfolgt allgemein in der Weise, daß man die durch Aufspaltung des Rhodanides erhaltene alkalische Mercaptanlösung

Digitized by Google

entweder mit einer wäßrigen Lösung von Ferricyankalium versetzt, bis die intensive Farbe des Mercaptansalzes verschwunden ist, oder daß man bis zu dem gleichen Farbenumschlag unter Erwärmen auf dem Wasserbade Luft durch jene saugt. Die alkalische Lösung des Mercaptans ist in diesem Falle tief violett gefärbt. Das Disulfid krystallisiert aus Nitrobenzol in gelben Tafeln, die unter dem Mikroskope eine sehr charakteristische rhombische Form zeigen. Schmelzpunkt über 350°.

0,1420 g gaben 0,1345 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{14}S_2O_4$	Gef.
S	13,41	13,01

Methyläther des Mercaptans. Das Rohprodukt ist direkt krystallisiert. Beim längeren Kochen mit Alkohol geht es schließlich in Lösung, beim Abkühlen krystallisiert jedoch nichts aus. Versetzt man die heiße alkoholische Lösung mit heißem Wasser, so findet ebenfalls beim Abkühlen keine Krystallabscheidung statt; erhitzt man jedoch eine solche Lösung, so daß ein Teil des Alkohols verdampft, so scheidet sich beim längeren Stehen der Äther krystallisiert ab. Bei größeren Mengen ist auch Eisessig als Lösungsmittel geeignet. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 208°.

0,1959 g gaben 0,1790 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{10}SO_2$	Gef.
S	12,60	12,54

Sulfon des Methyläthers. Man löst den Äther in Eisessig, versetzt mit einer Lösung von etwas mehr als der theoretischen Menge Chromtrioxyd in Eisessig und erhitzt so lange, bis das Reaktionsgemisch grün gefärbt ist. Auf Zusatz von Wasser fällt das Sulfon krystallinisch aus. Aus Eisessig hellgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 251°.

0,3586 g gaben 0,2922 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{10}SO_4$	Gef
S	11,20	11,19

Digitized by Google

Äthyläther. Aus Alkohol lange gelbe Prismen vom Schmelzp. 183°.

0,1615 g gaben 0,1409 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_2$	Gef.
S	11,95	11,98

Sulfon des Äthyläthers. Da sich aus dem Oxydationsgemisch beim Verdünnen mit Wasser das Sulfon nicht abscheidet, so muß die verdünnte Lösung bis zur Krystallabscheidung eingeengt werden. Aus verdünntem Eisessig hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 210°.

0,2214 g gaben 0,1713 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_4$	Gef.
S	10,68	10,62

Benzyläther. Aus Eisessig lange goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 241°.

0,1953 g gaben 0,1396 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{14}SO_2$	Gef.
S	9,71	9,81

Sulfon des Benzyläthers. Aus Eisessig hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 231°.

0,1924 g gaben 0,1208 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{14}SO_4$	Gef.
S	8,85	8,62

Äthylenäther. $C_{14}H_7O_2.S.CH_2.CH_2.S.O_2H_7C_{14}$. Aus Nitrobenzol kanariengelbe Nadeln. Schmelzp. über 350°.

0,1409 g gaben 0,1298 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{18}S_2O_4$	Gef.
S	12,66	12,65

Disulfon des Äthylenäthers. Trotzdem der Äthylenäther in Eisessig sehr schwer löslich ist, geht er beim Erhitzen mit Chromsäure doch in Lösung. Aus Eisessig hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 185°.

0,2055 g gaben 0,1681 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{18}S_2O_8$	Gef.
S	11,24	11,33

Benzoylester des Mercaptans. Nach der Schotten-Baumannschen Reaktion dargestellt. Aus Eisessig gelbe seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 207°.

Digitized by Google

0,1120 g gaben 0,0748 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{11}H_{12}SO_3$	Gef.
S	9,31	9,17

Anthrachinoylthioglykolsäure. Die Darstellung erfolgte durch Einwirkung einer schwach kali-alkalischen Lösung von Monochloressigsäure auf die alkalische Mercaptanlösung. Erhitzt man eine halbe Stunde am Rückflußkühler, so hat die Lösung eine rotbraune Farbe angenommen, und beim Abkühlen scheidet sich das Kaliumsalz der Thioglykolsäure ab. Nach dem Abfiltrieren löst man das Salz in Wasser auf, filtriert von etwas Disulfid ab und fällt die freie Säure mit konz. Salzsäure aus. Aus Nitrobenzol kleine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 250°. Für die Darstellung von Derivaten kann das Rohprodukt direkt verwendet werden.

0,1988 g gaben 0,4708 CO_2 und 0,0626 H_2O.
0,1694 g „ 0,1346 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}SO_4$	Gef.
C	64,43	64,59
H	3,36	3,52
S	10,74	10,91

Äthylester der Thioglykolsäure. Erhitzt man die Säure mit alkoholischer Salzsäure, so geht erstere in Lösung, und es scheidet sich beim Abkühlen der Ester krystallisiert ab. Nach dem Verreiben mit Soda krystallisiert er aus Eisessig in Form hellgelber Nadeln vom Schmelzp. 148°.

0,1627 g gaben 0,3957 CO_2 und 0,0632 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}SO_4$	Gef.
C	66,26	66,33
H	4,30	4,35

Sulfoxyd der Thioglykolsäure. Trägt man die Thioglykolsäure in kalte rauchende Salpetersäure ein, so geht sie unter Entwicklung von NO_2 in Lösung, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab, der aus Eisessig in Form hellgelber Nadeln krystallisiert, bei 240° schmilzt, stickstofffrei ist und sich als das Sulfoxyd der Thioglykolsäure erwies.

Digitized by Google

0,1215 g gaben 0,2712 CO_2 und 0,0364 H_2O.
0,1225 g „ 0,0890 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}SO_5$	Gef.
C	61,12	60,88
H	3,21	3,35
S	10,2	9,9

Äthylester der Sulfoxydsäure. Aus einer Mischung der Säure mit Alkohol unter Einleiten von Salzsäure beim Erwärmen. Aus Alkohol gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 144°.

0,0847 g gaben 0,1960 CO_2 und 0,0325 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}SO_5$	Gef.
C	63,16	63,11
H	4,12	4,29

Bromäthyläther. 10 g reines 1-Rhodanid wurden in der üblichen Weise mit alkoholischem Kali aufgespalten. Die mit Wasser verdünnte und dann filtrierte blaue Lösung wurde mit 40 ccm Äthylenbromid versetzt und am Rückflußkühler auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Die blaue Farbe der Lösung geht hierbei bald in eine grüne und nach Verlauf einer Stunde in eine hell gelbrote über. Während des Erhitzens muß möglichst häufig umgeschüttelt werden. Das Reaktionsprodukt löst sich mit gelber Farbe in dem überschüssigen Äthylenbromid auf. Letzteres wird dann mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei ersteres als gelbes Pulver zurückbleibt. Erhitzt man das abfiltrierte Reaktionsprodukt mit Eisessig, so geht der Bromäthyläther in Lösung, während schwerlösliche Nebenprodukte wie Disulfid und Äthylenäther ungelöst bleiben. Der Bromäthyläther krystallisiert aus Eisessig in Form gelber Nadeln vom Schmelzp. 180°. Die Ausbeute beträgt etwa 50—60 Proz. der Theorie.

0,0883 g gaben 0,0483 AgBr und 0,0620 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{11}BrSO_3$	Gef.
Br	23,03	23,28
S	9,24	9,64

Digitized by Google

Vinyläther. 1 g reiner Bromäthyläther wird mit 100 ccm gew. Alkohol und 20 ccm einer 20prozentigen alkoholischen Kalilauge versetzt und das Gemisch so lange über freier Flamme bis zum Sieden des Alkohols erhitzt, bis die gelben Krystalle in Lösung gegangen sind, wozu ein etwa 5—10 Minuten langes Erhitzen erforderlich ist. Man fällt das Reaktionsprodukt dann mit Wasser aus und krystallisiert es aus Alkohol um, woraus es sich in zentimeterlangen, braunroten, glänzenden Nadeln abscheidet. Schmelzp. 163°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,1482 g gaben 0,3918 CO_2 und 0,0509 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{10}SO_2$	Gef.
C	72,14	72,10
H	3,78	3,85

Dibromäthyläther. Man löst 2 g des reinen Vinyläthers in 10 ccm Chloroform und versetzt unter Kühlung und Schütteln mit 13,4 ccm einer Lösung von Brom in Chloroform, die man sich durch Vermischen von 1 ccm Brom mit 24 ccm Chloroform hergestellt hat. Nach längerem Schütteln fällt der größte Teil des Additionsproduktes in gelben Krystallen aus; durch Hinzufügen von Ligroin wird auch der gelöste Teil ausgefällt. Man filtriert ab und wäscht mit leichtsiedendem Ligroin nach. Beim Erhitzen mit Alkohol oder Eisessig finden Zersetzungen statt; aus Benzol unter Zusatz von Ligroin erhält man den Dibromäthyläther in Form goldgelber, breiter, langer Nadeln vom Schmelzp. 160°.

0,1438 g gaben 0,1284 AgBr und 0,0766 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}Br_2SO_2$	Gef.
Br	37,52	38,00
S	7,52	7,32

Acetenyläther. 0,5 g des umkrystallisierten Dibromäthyläthers werden fein verrieben mit 2,4 g einer 50prozentigen wäßrigen Kalilauge und 20 ccm Alkohol (96prozentig) versetzt. Man erhitzt nun über freier Flamme bis zum Sieden des Alkohols und fügt im Verlaufe von

Digitized by Google

10 Minuten allmählich so lange Alkohol hinzu, bis der weitaus größte Teil der Krystalle gelöst ist, wobei dauernd erhitzt wird. Ist Lösung eingetreten, so erhitzt man noch weitere 5 Minuten, filtriert von geringen Mengen ungelöster Stoffe ab und läßt erkalten, wobei sich glänzende Blätter abscheiden, die zuweilen noch einen etwas rötlichen Stich besitzen. Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Essigäther erhält man rein goldgelbe, stark glänzende Nadeln oder Tafeln, die bei 198 bis 199° schmelzen. Die Ausbeute beträgt bei gut verlaufener Reaktion 0,15 g.

0,1499 g gaben nach Dennstedt 0,4008 CO_2, 0,0420 H_2O und 0,1299 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_8SO_2$	Gef.
C	72,86	72,93
H	3,05	3,13
S	12,14	11,91

Zweckmäßiger kann der gleiche Äther noch in folgender Weise erhalten werden: 10 g des 1-Rhodanides werden mit 120 ccm 10prozentiger alkoholischer Kalilauge gespalten und mit so viel Wasser versetzt, bis das Kaliummercaptid eben gelöst ist. Nach dem Filtrieren fügt man 40—50 ccm s-Dichloräthylen hinzu und erhitzt $2^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Das überschüssige Dichloräthylen wird dann am absteigenden Kühler abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und der abgeschiedene, filtrierte und getrocknete Niederschlag im Soxhletapparat $1^1/_2$—2 Tage mit nicht zu viel Äther extrahiert. Die aus dem erkalteten Äther abgeschiedenen gelben Krusten liefern aus Essigester umkrystallisiert den reinen Acetenyläther. Der nebenher gebildete Acetylenäther bleibt beim Extrahieren als in Äther unlöslich zurück. Die Ausbeute an Acetenyläther beträgt nur etwa 20 Proz. der Theorie.

0,1302 g gaben 0,3472 CO_2, 0,0391 H_2O und 0,1129 $BaSO_4$.
0,0830 g „ in 10 g Naphthalin 0,22° Depression.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_8SO_2$	Gef.
C	72,86	72,73
H	3,05	3,36
S	12,14	11,91
M	264	260

Versetzt man die alkoholische Lösung des Acetenyläthers mit einer alkoholischen Lösung von ammoniakalischem Silbernitrat, so fällt ein roter schleimiger Niederschlag des Silbersalzes aus, welcher, im trocknen Zustande erhitzt, schwach verpufft.

Anthrachinon-1-mercaptanoxäthyläther.

Acetat des Äthers. 5 g des reinen Bromäthyläthers werden mit 150 ccm Eisessig, 25 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g wasserfreiem gepulverten Kaliumacetat 3 bis 4 Stunden auf einem Sandbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird dann in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das Acetat in gelben Flocken abscheidet. Aus Chloroform unter Zusatz von Ligroin krystallisiert es in gelbroten Nadeln, die beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol eine rein gelbe Farbe annehmen. Schmelzp. 148°.

0,0893 g gaben 0,2178 CO_2 und 0,0362 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}SO_4$	Gef.
C	66,23	66,52
H	4,32	4,53

Freier Oxäthyläther. 5 g des Acetates wurden mit einer Mischung von 80 ccm Wasser und 50 ccm 50prozentiger wäßriger Kalilauge 20—25 Minuten zum Sieden erhitzt, wobei das verdampfende Wasser erneuert wurde. Die gelben Krystalle des Acetates haben dann eine rote Farbe angenommen, und die Flüssigkeit ist ebenfalls rot gefärbt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Toluol enthält man den Oxäthyläther in Form orangeroter Nadeln vom Schmelzp. 178°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Digitized by Google

0,1465 g gaben 0,3653 CO_2, 0,0563 H_2O und 0,1180 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_3$	Gef.
C	67,57	68,00
H	4,24	4,30
S	11,28	11,06

Benzoat des Oxäthyläthers. Man löst den Oxäthyläther unter Erwärmen in Benzoylchlorid auf und versetzt allmählich mit verdünnter Natronlauge, bis der Geruch des Chlorides verschwunden ist. Nach dem Auswaschen des Natriumbenzoates krystallisiert man den Rückstand aus Toluol um, woraus sich das Benzoat in gelben Nadeln vom Schmelzp. 201° abscheidet.

0,1848 g gaben 0,1113 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{23}H_{16}SO_4$	Gef.
S	8,26	8,27

Äthoxyäthyläther.

0,5 g des Bromäthyläthers werden mit 15 ccm Alkohol 5 Stunden in einem Bombenrohr auf 130° erhitzt. Der Oxäthyläther wird mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert und so in Form rötlichgelber Nadeln vom Schmelzp. 129° erhalten.

0,0977 g gaben 0,2478 CO_2 und 0,0431 H_2O.
0,1250 g „ 0,0958 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{16}SO_3$	Gef.
C	69,19	69,17
H	5,16	4,93
S	10,27	10,52

Anthrachinon-1-mercaptandimethoxyäthyläther.

Erhitzt man den oben beschriebenen Dibromäthyläther mit so viel absolutem Methylalkohol, als zur Lösung in der Wärme erforderlich ist, 3 Stunden am Rückflußkühler, so krystallisiert der Dimethoxyäther in langen gelben Nadeln aus, die zur Reinigung nochmals aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 156°.

0,1171 g gaben 0,0820 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}SO_4$	Gef.
S	9,77	9,62

Digitized by Google

Anthrachinon-1-mercaptandiäthoxyäthyläther.

Erhitzt man in der gleichen Weise den Dibromäthyläther mit Äthylalkohol, so erhält man den Diäthoxyäther in Form gelber breiter Nadeln, die ebenfalls bei 156° schmelzen.

0,1644 g gaben 0,4083 CO_2 und 0,0890 H_2O.
0,1461 g „ 0,0948 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{20}SO_4$	Gef.
C	67,37	67,73
H	5,66	6,05
S	9,00	8,91

Anthrachinon-1-mercaptanäthoxyvinyläther.

0,5 g des Dibromäthyläthers werden mit 5 ccm Alkohol und 15 ccm einer Kalilauge versetzt, die man sich aus 30 g festem Kali, 7 ccm Wasser und 50 ccm gewöhnlichem Alkohol herstellt. Man erhitzt nun 10 Minuten über freier Flamme zum Sieden, wobei das Reaktionsgemisch sich zunächst grün und dann dunkelrot färbt. Sobald die Farbe sich nicht mehr ändert, versetzt man mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag zweimal aus Alkohol um, wobei der Äthoxyvinyläther in dunkelroten Blättern vom Schmelzp. 197—198° auskrystallisiert. Das bei der Reaktion erhaltene alkalische Filtrat fluoresciert außerordentlich stark grün. Säuert man es an, so fällt ein gelber Stoff aus, der bislang noch nicht näher untersucht wurde.

0,1984 g gaben 0,5073 CO_2 und 0,0930 H_2O.
0,1212 g „ 0,0926 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{14}SO_3$	Gef.
C	69,64	69,73
H	4,55	5,24
S	10,34	10,49

Methoxyvinyläther.

Wendet man wie soeben beschrieben an Stelle von Äthylalkohol Methylalkohol an, so erhält man den Methoxyvinyläther, welcher aus Alkohol in roten Nadeln vom Schmelzp. 215° krystallisiert.

Digitized by Google

UNIVERSITY CALIFORNIA

0,1470 g gaben 0,3710 CO_2, 0,0610 H_2O und 0,1174 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{12}SO_3$	Gef.
C	68,88	68,83
H	4,08	4,64
S	10,83	10,97

Anthrachinon-1-mercaptanmonochlorvinyläther.

5 g reines 1-Rhodananthrachinon werden mit einer Mischung von 60 ccm Methylalkohol und 9 ccm einer 50 prozentigen wäßrigen Kalilauge aufgespalten, danach mit so viel Wasser versetzt, als zur Lösung des Kaliummercaptides erforderlich ist, und filtriert. Das Filtrat wird sodann mit 55 ccm s-Dichloräthylen versetzt und das Gemisch 28 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Man destilliert dann das überschüssige Dichloräthylen am absteigenden Kühler ab und versetzt den Rückstand mit Wasser, wodurch ein rotes Reaktionsprodukt ausgefällt wird.

Dieses wird dann nach dem Trocknen im Soxhletapparat mit Äther so lange extrahiert, bis letzterer farblos abläuft. Der Äther wird sodann verdampft und der Verdampfungsrückstand, der aus dem Monochlorvinyläther besteht, mehrfach aus Essigester umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmelzp. 174—175°. Aus den Mutterlaugen kann durch Eindampfen der oben beschriebene Acetenyläther des 1-Mercaptans gewonnen werden.

0,1028 g gaben 0,0503 AgCl und 0,0793 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_9ClSO_2$	Gef.
Cl	11,80	12,10
S	10,67	10,60

Acetylenäther des Anthrachinon-1-mercaptans.

5 g 1-Rhodanid werden in der üblichen Weise aufgespalten, mit 1 g Dichloräthylen versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach der ersten halben Stunde Erhitzens setzt man nochmals 2 g Dichloräthylen hinzu. Nach einstündigem Erhitzen wird das

Digitized by Google

Reaktionsgemisch breiartig, und die Lösung ist fast entfärbt. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag wird sodann mit Xylol ausgekocht und der unlösliche Anteil mehrfach aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei man die Mutterlauge von den abgeschiedenen Krystallen abfiltriert, sobald die Lösung auf 70° abgekühlt ist. Unter diesen Umständen bleibt das Disulfid des Mercaptans zum größten Teile in Lösung, während sich nur der schwerer lösliche Acetylenäther abscheidet. Letzteren reinigt man schließlich vollständig, indem man ihn nochmals aus Nitrotoluol umkrystallisiert. Dunkelrote Blätter vom Schmelzp. 341°.

0.1548 g gaben 0,4043 CO_2 und 0,0500 H_2O.
0,1596 g „ 0,1435 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{16}SO_4$	Gef.
C	71,39	71,23
H	3,20	3,60
S	12,72	12,35

Die gleiche Verbindung entsteht, indem man 1 g des Dibromäthyläthers mit 8 ccm Pyridin in einem Bombenrohre 4—5 Stunden auf 150° erhitzt, wobei sich der Acetylenäther direkt krystallisiert abscheidet. Das so gewonnene Produkt schmilzt ebenfalls bei 341°, auch ist der Mischschmelzpunkt beider Präparate der gleiche.

0,1485 g gaben 0,3894 CO_2 und 0,0464 H_2O.
0,1233 g „ 0,1118 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{16}SO_4$	Gef.
C	71.39	71.51
H	3,20	3,49
S	12,72	12,46

Der Acetylenäther entsteht schließlich noch bei der oben beschriebenen Einwirkung von überschüssigem Dichloräthylen auf das 1-Mercaptan behufs Gewinnung des Acetylenäthers, wobei er im Soxhletapparat als in Äther unlöslich zurückbleibt.

2. Anthrachinon-2-mercaptan.

Rhodanid. Die Darstellung des 2-Rhodanides verläuft etwas anders als die in der 1-Reihe. Zur Diazotierung

Digitized by Google

wurde verwandt: eine Lösung von 10 g reinstem 2-Amidoanthrachinon in 60 ccm Schwefelsäure sowie eine Lösung von 3,6 g Natriumnitrit in 50 ccm Schwefelsäure. Bei der Diazotierung ist mit Eis zu kühlen und mit der Turbine zu rühren, worauf man das Reaktionsgemisch zum mindesten über Nacht im Eisschranke stehen läßt. Man gießt dann auf 300 g Eis, wobei sich das Diazosulfat in Form hellgelber Krystalle abscheidet, welche abfiltriert und in Eiswasser gelöst werden, wozu bei weitem mehr Wasser erforderlich ist als in der 1-Reihe. Die filtrierte Lösung des Diazosulfates wird dann mit 10 g Rhodankalium versetzt und so lange in der Kälte stehen gelassen, bis das Diazorhodanid sich in Form roter Nadeln an der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschieden hat, wozu mindestens eintägiges Stehen erforderlich ist. Man hebert dann die untere klare Flüssigkeit nach Möglichkeit ab und erwärmt das Diazorhodanid ganz allmählich auf dem Wasserbade und schließlich so lange schwach über freier Flamme, bis der Niederschlag eine gelbbraune Farbe angenommen hat. Das Rhodanid ist in diesem Falle verunreinigt durch 2-Oxyanthrachinon, welches durch mehrfaches Verreiben mit kalter Sodalösung entfernt wird. Die Reindarstellung des Rhodanides durch Umkrystallisation bot große Schwierigkeiten. Sie gelang schließlich, indem das Rhodanid in dem Apparate von Kempf der Sublimation im Vakuum unterworfen wurde, worauf es aus Eisessig oder aus Nitrobenzol unter Zusatz von Alkohol in Form goldgelber Nadeln vom Schmelzp. 205° krystallisierte.

0,1466 g gaben 0,3666 CO_2 und 0,0389 H_2O.
0,1652 g „ 7,7 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.
0,1016 g „ 0,0908 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_7NSO_2$	Gef.
C	67,89	68,20
H	2,66	2,97
N	5,28	5,30
S	12,09	12,27

Anthrachinon-2-mercaptan. Spaltet man das Rhodanid

Digitized by Google

mit alkoholischem Kali, so erhält man nach ganz kurzem Aufkochen eine dunkel kirschrote Lösung, aus der sich das Kaliumsalz zum Teil in fester Form abscheidet. Bringt man letzteres durch Hinzufügen von Wasser in Lösung, filtriert von Disulfid ab und versetzt mit Salzsäure, so fällt das freie Mercaptan als gelber Niederschlag aus. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man derbe gelbe Nadeln vom Schmelzp. 206°.

Da die Gewinnung größerer Mengen des Mercaptans auf diesem Wege schwierig war, so wurde es für die weiteren Versuche nach der Vorschrift des D. R.-P. Nr. 206536 durch Erhitzen von 2-Chloranthrachinon mit Schwefelnatrium im Autoklaven hergestellt. Die Eigenschaften des so gewonnenen Mercaptans waren die gleichen wie die des über das Rhodanid erhaltenen Produktes.

0,1867 g gaben 0,4780 CO_2, 0,0544 H_2O und 0,1807 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_8SO_2$	Gef.
C	69,96	69,83
H	3,36	3,26
S	13,35	13,29

Disulfid. Aus der alkalischen Mercaptanlösung mit Ferricyankalium. Aus Nitrobenzol hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 257°.

0,1206 g gaben 0,1182 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{14}S_2O_4$	Gef.
S	13,41	13,46

Methyläther des Mercaptans. Aus Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 162°.

0,1661 g gaben 0,1532 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{10}SO_2$	Gef.
S	12,61	12,66

Sulfon des Methyläthers. Aus verdünntem Eisessig hellgelbe glänzende Prismen vom Schmelzp. 230°.

0,1679 g gaben 0,1405 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{10}SO_4$	Gef.
S	11,20	11,49

Digitized by Google

Äthyläther. Aus Alkohol lange, goldglänzende Nadeln vom Schmelzp. 138°.

0,1110 g gaben 0,0962 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_2$	Gef.
S	11,96	11,90

Sulfon des Äthyläthers. Aus Eisessig hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 154°.

0,1509 g gaben 0,1207 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_4$	Gef.
S	10,68	10,98

Benzyläther. Aus Alkohol goldgelbe Nadeln vom Schmelzp. 138°.

0,1588 g gaben 0,1150 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{14}SO_2$	Gef.
S	9,71	9,94

Sulfon des Benzyläthers. Aus Eisessig hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 212°.

0,1600 g gaben 0,0998 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{14}SO_4$	Gef.
S	8,85	8,56

Äthylenäther. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 302°.

0,1967 g gaben 0,1804 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{18}S_2O_4$	Gef.
S	12,69	12,59

Allyläther, $C_{14}H_7O_2.S.CH_2.CH{=}CH_2$. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 126°.

0,1464 g gaben 0,1229 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{12}SO_2$	Gef.
S	11,44	11,53

Sulfon des Allyläthers. Aus Alkohol hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 159°.

0,1951 g gaben 0,4693 CO_2 und 0,0696 H_2O.
0,1902 g „ 0,1376 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{12}SO_4$	Gef.
C	65,35	65,60
H	3,88	3,99
S	10,27	9,93

Digitized by Google

Benzoylester des Mercaptans. Aus Eisessig kleine hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 180°.

0,1716 g gaben 0,1181 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{12}SO_3$	Gef.
S	9,32	9,45

Anthrachinoylthioglykolsäure. Aus Nitrobenzol gelbe, glänzende Nadeln. Schmelzp. 202°.

0,1864 g gaben 0,1474 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}SO_4$	Gef.
S	10,75	10,86

Methylester der Thioglykolsäure. Beim Erhitzen der Säure mit methylalkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler. Auf Zusatz von Wasser fällt der Ester krystallinisch aus. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 131°.

0,1536 g gaben 0,1128 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{12}SO_4$	Gef.
S	10,27	10,08

Äthylester. Aus Alkohol lange, goldglänzende Nadeln. Schmelzp. 112°.

0,1581 g gaben 0,3859 CO_2 und 0,0653 H_2O.
0,1524 g „ 0,1114 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{14}SO_4$	Gef.
C	66,22	66,57
H	4,33	4,62
S	9,83	10,04

Sulfoxyd der Thioglykolsäure. Darstellung wie bei 1-Anthrachinoylthioglykolsäure. Aus Nitrobenzol hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 247°.

0,1723 g gaben 0,3865 CO_2 und 0,0571 H_2O.
0,1788 g „ 0,1344 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}SO_5$	Gef.
C	61,12	61,17
H	3,21	3,70
S	10,21	10,32

Äthylester der Sulfoxydsäure. Aus Eisessig hellgelbe Nadeln. Schmelzp. 215°.

Digitized by Google

0,1124 g gaben 0,2596 CO_2 und 0,0425 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{14}SO_5$	Gef.
C	63,16	62,99
H	4,12	4,23

Bromäthyläther des Anthrachinon-2-mercaptans. 5 g des Mercaptans werden mit 20 ccm einer 10 prozentigen Lösung von Kali in Alkohol versetzt. Zu der mit heißem Wasser verdünnten und abfiltrierten Lösung fügt man 30 ccm Äthylenbromid und erwärmt die Mischung unter gutem Umschütteln gelinde auf dem Wasserbade. Die anfangs blaurote Lösung nimmt eine immer hellere Färbung an, während das Äthylenbromid sich gelb färbt und schließlich der Bromäthyläther sich als gelbe, körnige Masse abscheidet. Das überschüssige Äthylenbromid wird mit Wasserdampf übergetrieben und das Reaktionsprodukt aus Eisessig umkrystallisiert. Der Bromäthyläther wird so in Form hellgelber Nadeln vom Schmelzp. 172° erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 80 Proz. der Theorie.

0,1069 g gaben 0,0571 AgBr und 0,0742 $BaSO_4$.
0,1482 g „ 0,2992 CO_2 und 0,0441 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{11}BrSO_2$	Gef.
Br	23,04	22,75
S	9,24	9,53
C	55,32	55,06
H	3,19	3,33

Vinyläther. 2 g des Bromäthyläthers werden mit 50 ccm 10 prozentigen alkoholischen Kalis erhitzt, bis die anfangs hellgelbe Lösung über graugrün eine dunkelrote Farbe angenommen hat. Der mit Wasser ausgefällte Vinyläther krystallisiert aus verdünntem Alkohol (1:1) in goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 133°. Ausbeute 80 Proz. der Theorie.

0,1112 g gaben 0,0978 $BaSO_4$.
0,0602 g „ 0,1588 CO_2 und 0,0226 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{10}SO_2$	Gef.
S	12,04	12,07
C	72,14	71,94
H	3,79	4,20

Digitized by Google

Dibromäthyläther. Darstellung wie bei der entsprechenden 1-Verbindung. Aus Benzol und Ligroin gelbe Tafeln vom Schmelzp. 133,5°. Ausbeute 90 Proz. der Theorie.

0,1143 g gaben 0,1012 AgBr und 0,0630 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}Br_2SO_2$	Gef.
Br	37,54	37,68
S	7,53	7,57

In diesem Falle gelang es nicht, durch Abspaltung von 2 Mol. HBr den Acetenyläther zu gewinnen.

Anthrachinon-2-mercaptanoxäthyläther.

Acetat des Äthers. Darstellung wie bei der entsprechenden 1-Verbindung. Aus verdünntem Eisessig hellgelbe Nadelbüschel vom Schmelzp. 128°.

0,1085 g gaben 0,2638 CO_2 und 0,0410 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}SO_4$	Gef.
C	66,22	66,31
H	4,32	4,23

Freier Oxäthyläther. Darstellung wie oben. Aus Toluol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 137°.

0,1174 g gaben 0,2909 CO_2 und 0,0454 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_3$	Gef.
C	67,57	67,58
H	4,26	4,33

Benzoat des Oxäthyläthers. Aus Toluol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 128,5°.

0,1317 g gaben 0,0809 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{23}H_{16}SO_4$	Gef.
S	8,26	8,42

Äthoxyäthyläther. Darstellung wie oben. Aus Alkohol nach mehrmaligem Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle gelbe Nadeln vom Schmelzp. 110°.

0,1141 g gaben 0,2892 CO_2 und 0,0514 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{16}SO_3$	Gef.
C	69,19	69,13
H	5,16	5,04

Digitized by Google

Anthrachinon-2-mercaptandiäthoxyäthyläther. Aus dem Dibromäthyläther wie oben. Fünfstündiges Erhitzen erforderlich. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 106°.

0,1230 g gaben 0,3026 CO_2 und 0,0597 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{20}SO_4$	Gef.
C	67,37	67,09
H	5,66	5,43

Acetylenäther des Anthrachinon-2-mercaptans. Aus dem Bromäthyläther wie oben durch Erhitzen mit Pyridin. Das Rohprodukt löst man in Nitrobenzol und filtriert bereits bei 80° die abgeschiedenen Krystalle ab, wobei das etwas leichter lösliche Disulfid in Lösung bleibt. Rote Blättchen vom Schmelzp. 323°.

0,0605 g gaben 0,1583 CO_2 und 0,0202 H_2O.

	Ber. für $C_{30}H_{16}SO_4$	Gef.
C	71,39	71,36
H	3,20	3,74

3. 2-Methylanthrachinon-1-mercaptan.

Rhodanid. Als Ausgangsmaterial diente das 2-Methyl-1-aminoanthrachinon vom Schmelzp. 202°.[1]) Zur Vollendung der Diazotierung ist mindestens achtstündiges Stehen erforderlich. Gießt man dann auf Eis, so fällt ein krystallisiertes Diazosulfat aus, welches abgesaugt und darauf in Wasser gelöst wird. Beim Versetzen mit Rhodankalium fällt ein orangerotes krystallisiertes Diazorhodanid aus, welches beim Verkochen in ein braunes krystallinisches Kernrhodanid übergeht. Aus Eisessig hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 193—194°.

0,1097 g gaben 0,2777 CO_2 und 0,0324 H_2O.
0,1793 g „ 8,12 ccm Stickgas bei 21° und 741 mm Druck.
0,1558 g „ 0,1294 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_9NSO_2$	Gef.
C	68,82	69,03
H	3,23	3,28
N	5,02	5,00
S	11,46	11,42

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 695 (1883).

Digitized by Google

Disulfid. Bei der Spaltung des Rhodanides mit alkoholischem Kali bildet sich eine tiefviolette Lösung, aus der sich durch Oxydation mit Luft ein gelbes Disulfid abscheidet. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 247°.

0,1519 g gaben 0,1435 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{18}S_2O_4$	Gef.
S	12,65	12,91

Methyläther. Aus Alkohol orangerote Nadeln vom Schmelzp. 124°.

0,1075 g gaben 0,0901 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_2$	Gef.
S	11,90	11,52

Sulfon des Methyläthers. Aus verdünntem Eisessig gelbrote Tafeln vom Schmelzp. 198°.

0,1548 g gaben 0,1176 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}SO_4$	Gef.
S	10,67	10,44

Äthyläther. Aus Alkohol orangerote Blättchen vom Schmelzp. 99°.

0,1216 g gaben 0,3210 CO_2 und 0,0587 H_2O.
0,1360 g „ 0,1090 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{14}SO_2$	Gef.
C	72,34	72,00
H	4,97	5,36
S	11,35	11,18

Benzyläther. Aus Alkohol große, orangerote, breite Nadeln vom Schmelzp. 139°.

0,1141 g gaben 0,0757 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{16}SO_2$	Gef.
S	9,30	9,13

4. 4-Methoxyanthrachinon-1-mercaptan.

Als Ausgangsmaterial diente 1-Amino-4-methoxyanthrachinon, welches durch Nitrieren von 1-Methoxyanthrachinon und darauffolgende Reduktion gewonnen war.

Rhodanid. Die Diazotierung wurde in diesem Falle etwas anders ausgeführt wie sonst üblich. Das Amin

Digitized by Google

wurde in konz. Schwefelsäure gelöst und die Lösung auf Eis gegossen, wobei das Sulfat des Amins in braunen Krystallen ausfällt. Diese wurden abgesaugt, mit 500 ccm Wasser verrieben, worauf nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Diazotierung mit einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit unter Rühren ausgeführt wurde. Die Diazotierung ist beendet, sobald eine klare Lösung entstanden ist, wozu bei Anwendung von 5 g Amin etwa eine halbe Stunde erforderlich ist. Versetzt man die filtrierte Lösung mit Rhodankalium, so fällt ein krystallinisches dunkelrotes Diazorhodanid aus, welches beim Verkochen rein gelb wird. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 245°.

0,1649 g gaben 0,3939 CO_2 und 0,0430 H_2O.
0,1003 g „ 4,45 ccm Stickgas bei 29° und 736,5 mm Druck.
0,1500 g „ 0,1200 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_9NSO_3$	Gef.
C	65,09	65,15
H	3,04	2,92
N	4,74	4,65
S	10,84	10,98

Disulfid. Durch die tiefblaue alkalische Mercaptanlösung wird unter Erwärmen auf dem Wasserbade Luft gesaugt. Aus Xylol rote Nadeln vom Schmelzpunkt 282—283°.

0,1148 g gaben 0,0988 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{32}H_{18}S_2O_6$	Gef.
S	11,91	11,82

Benzyläther. Aus Alkohol dunkelrote Blättchen vom Schmelzp. 200°.

0,1071 g gaben 0,0678 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{16}SO_3$	Gef.
S	8,91	8,69

Sulfon des Benzyläthers. Aus Eisessig hellrote Prismen. Schmelzp. 197°.

0,1630 g gaben 0,0955 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{16}SO_5$	Gef.
S	8,18	8,04

Digitized by Google

Allyläther. Aus Alkohol rote Nadeln. Schmelzp. 148°.

0,1230 g gaben 0,0895 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{13}H_{14}SO_3$	Gef.
S	10,33	10,00

Thioglykolsäure. Aus Eisessig hellrote Nadeln vom Schmelzp. 220°.

0,1383 g gaben 0,0970 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{12}SO_5$	Gef.
S	9,95	9,63

5. 4-Aminoanthrachinon-1-mercaptan.

Rhodanid. 5 g 1,4-Diaminoanthrachinon wurden in 40 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und allmählich unter Kühlung mit Wasser versetzt, wobei zunächst ein grauer krystallisierter Niederschlag ausfällt. Auf weiteren vorsichtigen Zusatz von Wasser oder Eis geht die Farbe des Niederschlages in ein helles Rot über. Sobald dieser Punkt erreicht ist, hört man mit dem Zusatz von Wasser auf und diazotiert nun ohne abzufiltrieren unter Rühren mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2 g Natriumnitrit. Nach 1—2 Stunden filtriert man das braunrote schwerlösliche Diazosulfat ab, löst in mehreren Litern Wasser von 40° auf, filtriert von etwas unverändertem Amin ab und versetzt mit Rhodankalium, wobei ein rotes krystallisiertes Diazorhodanid ausfällt, das nach dem Verkochen rotviolett wird. Aus Xylol rotviolette Nadeln vom Schmelzp. 256°. Für die Darstellung von Derivaten verwendet man das Rohprodukt, da die Umkrystallisation mit beträchtlichen Verlusten verknüpft ist.

0,1570 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.
0,1528 g „ 0,1260 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_9N_2SO_2$	Gef.
N	10,00	10,26
S	11,44	11,32

Disulfid. Aus der alkalischen Mercaptanlösung mit der theoretischen Menge 3 prozentigen Wasserstoffsuperoxydes. Aus Nitrobenzol glänzende, violette Nadeln vom Schmelzpunkt über 300°.

Digitized by Google

0,1130 g gaben 6,2 ccm Stickgas bei 24° und 743 mm Druck.
0,1368 g „ 0,1245 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{16}N_2S_2O_4$	Gef.
N	5,52	5,93
S	12,61	12,50

Methyläther des Mercaptans. Aus verdünntem Alkohol violettrote Nadeln. Schmelzp. 200° unter Zersetzung.

0,1556 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 13° und 738 mm Druck.
0,1191 g „ 0,1027 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{11}NSO_2$	Gef.
N	5,20	5,28
S	11,91	11,84

Benzyläther. Aus Alkohol violette Nadeln vom Schmelzp. 225°.

0,1490 g gaben 5,75 ccm Stickgas bei 17° und 740 mm Druck.
0,1003 g „ 0,0679 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{15}NSO_2$	Gef.
N	4,06	4,34
S	9,29	9,29

Sulfon des Benzyläthers. Man löst den Äther in Eisessig, versetzt mit etwas mehr als der theoretischen Menge 15prozentigen Wasserstoffsuperoxydes und erhitzt $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade. Auf Zusatz von Wasser fällt das Sulfon als brauner flockiger Niederschlag aus. Aus Alkohol braungelbe Nadeln. Schmelzpunkt 264°.

0,1459 g gaben 4,7 ccm Stickgas bei 15° und 741 mm Druck.
0,1617 g „ 0,0994 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{15}NSO_4$	Gef.
N	3,71	3,71
S	8,50	8,44

Allyläther. Aus Alkohol lange, rotviolette Nadeln vom Schmelzp. 175°.

0,1207 g gaben 5,2 ccm Stickgas bei 17° und 749 mm Druck.
0,1325 g „ 0,1045 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{13}NSO_2$	Gef.
N	4,75	4,90
S	10,86	10,83

Digitized by Google

Acetylderivat des Rhodanides. Durch Erhitzen des Rhodanides mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid während 10 Minuten am Rückflußkühler. Aus Toluol hellrote Nadeln. Schmelzp. 263°.

0,1630 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 15° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{10}N_2SO_3$	Gef.
N	8,70	8,99

Acetylderivat des Methyläthers. Aus Benzol rote Nadeln. Schmelzp. 226° unter Zersetzung.

0,1540 g gaben 6,25 ccm Stickgas bei 23° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}NSO_3$	Gef.
N	4,50	4,45

Thioglykolsäure. Aus Alkohol glänzende, rote Nadeln. Schmelzp. 206° unter Zersetzung.

0,1383 g gaben 5,25 ccm Stickgas bei 16° und 745 mm Druck.
0,1232 g „ 0,0905 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{11}NSO_4$	Gef.
N	4,47	4,31
S	10,24	10,09

6. 4-Methylaminoanthrachinon-1-mercaptan.

Bezüglich der Darstellung des 4-Methylamino-1-aminoanthrachinons vgl. D.R.P. 156759 (Friedländer **8**, 293). Die Base krystallisiert aus Pyridin in Form violetter Blätter vom Schmelzp. 195°.

0,1202 g gaben 0,3142 CO_2 und 0,0509 H_2O.
0,1594 g „ 16,1 ccm Stickgas bei 26° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_2$	Gef.
C	71,43	71,29
H	4,76	4,73
N	11,12	11,02

Erhitzt man die Base mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid eine Stunde zum Sieden, so erhält man ein Diacetylderivat, welches aus Eisessig in Form brauner Nadeln vom Schmelzp. 278° krystallisiert.

0,1002 g gaben 0,2490 CO_2 und 0.0413 H_2O.
0,1009 g „ 7,55 ccm Stickgas bei 23° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2O_4$	Gef.
C	67,83	67,77
H	4,76	4,61
N	8,33	8,25

Digitized by Google

Rhodanid. Auch hier wurde, wie beim 1,4-Aminomethoxyanthrachinon beschrieben, die Base in konz. Schwefelsäure gelöst, das Sulfat mit Eis ausgefällt, filtriert, in Wasser suspendiert und nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit wäßrigem Natriumnitrit diazotiert. Auf Zusatz von Rhodankalium fällt ein rotes Diazorhodanid aus, das beim Kochen ein violettes Kernrhodanid liefert. Aus Eisessig dunkelviolette Nadeln vom Schmelzp. 242—243°.

0,1302 g gaben 0,3132 CO_2 und 0,0320 H_2O.
0,1000 g „ 8,55 ccm Stickgas bei 25,5° und 748,5 mm Druck.
0,0915 g „ 0,0734 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2SO_2$	Gef.
C	65,30	65,61
H	2,94	2,75
N	9,52	9,34
S	10,90	11,01

Disulfid. Aus Xylol unter Zusatz von Alkohol dunkelviolette Nadeln vom Schmelzp. 280°.

0,1040 g gaben 5,2 ccm Stickgas bei 32° und 748 ccm Druck.
0,1023 g „ 0,0877 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{20}N_2S_2O_4$	Gef.
N	5,24	5,34
S	11,96	11,77

Methyläther. Aus Alkohol violette Nadeln. Schmelzpunkt 210°.

0,1090 g gaben 5,05 ccm Stickgas bei 23° und 744 mm Druck.
0,1201 g „ 0,0998 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{13}NSO_2$	Gef.
N	4,96	5,08
S	11,33	11,41

Thioglykolsäure. Darstellung wie bei Anthrachinoyl-1-thioglykolsäure. Aus Eisessig dunkelviolette Blättchen vom Schmelzp. 232°.

0,1515 g gaben 5,6 ccm Stickgas bei 22° und 746 mm Druck.
0,1202 g „ 0,0863 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{13}NSO_4$	Gef.
N	4,28	4,09
S	9,80	9,85

Digitized by Google

7. 4-Dimethylaminoanthrachinon-1-mercaptan.

Das 4-Dimethylamino-1-aminoanthrachinon wird nach dem D.R.P. Nr. 136777 (Friedländer **6**, 380) dargestellt.

Rhodanid. Das Amin wird unter Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure gelöst und nach dem Abkühlen mit wäßrigem Nitrit diazotiert. Die Diazolösung ist dunkelrot gefärbt. Desgleichen das krystallisiert ausfallende Diazorhodanid. Das Kernrhodanid krystallisiert aus Toluol in Form bordeauxroter Nadeln vom Schmelzpunkt 241°.

0,0720 g gaben 0,1753 CO_2 und 0,0267 H_2O.
0,0703 g „ 0,0538 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2SO_2$	Gef.
C	66,20	66,40
H	3,93	3,96
S	10,39	10,51

Disulfid. Aus Eisessig blauviolette Krystalle, die bei 220° allmählich unter Zersetzung schmelzen.

0,1232 g gaben 0,3068 CO_2 und 0,0527 H_2O.

	Ber. für $C_{34}H_{24}N_2S_2O_4$	Gef.
C	68,05	67,92
H	4,29	4,79

Methyläther des Mercaptans. Aus Pyridin violette metallglänzende Nadeln vom Schmelzp. 247°.

0,1817 g gaben 0,4577 CO_2, 0,0761 H_2O und 0,1389 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{15}NSO_2$	Gef.
C	68,69	68,70
H	5,06	4,69
S	10,78	10,50

Bei der Oxydation mit Chromsäure erhält man ein aus Pyridin in rotbraunen Nadeln krystallisierendes *Sulfon* vom Schmelzp. 193°.

0,1256 g gaben 0.0874 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{15}NSO_4$	Gef.
S	9,74	9,56

8. 4-Oxyanthrachinon-1-mercaptan (Monothiochinizarin).

Das erforderliche 4-Oxy-1-aminoanthrachinon kann entweder durch Erhitzen von Chinizarin mit Ammoniak,

Digitized by Google

oder durch Oxydation des 1-Aminoanthrachinons (D.R.P. Nr. 164727) oder durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung mit Schwefelnatrium gewonnen werden. Letztere kann nach den Angaben des D.R.P. Nr. 163042 durch Nitrieren von 1-Oxyanthrachinon erhalten werden. Aus Eisessig lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 268°.

0,1696 g gaben 8,4 ccm Stickgas bei 20° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_7NO_5$	Gef.
N	5,2	5,5

Diazotiert man das 4-Oxy-1-aminoanthrachinon, so erhält man beim Verkochen der Diazoverbindung Chinizarin.

Rhodanid. Eine Lösung von 10 g 4-Oxy-1-aminoanthrachinon in 40 ccm konz. Schwefelsäure wird mit einer Lösung von 3 g Natriumnitrit in 40 ccm Schwefelsäure diazotiert. Nach 1—2 stündigem Stehen gießt man auf 200 g Eis und saugt den grüngelben krystallisierten Niederschlag an der Saugpumpe ab. Da er sich auch in viel Wasser sehr schwer löst, so wird er nur mit 200 ccm Wasser angerührt und mit einer Lösung von 10 g Rhodankalium in 50 ccm Wasser versetzt. Man erhitzt dann $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade und schließlich noch so lange über freier Flamme, bis der Niederschlag eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Das krystallisierte Rhodanid wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es wird am besten aus Pyridin umkrystallisiert. Braunrote Nadeln vom Schmelzp. 231°.

0,1474 g gaben 6,75 ccm Stickgas bei 23° und 751 mm Druck.
0,1134 g „ 0,0962 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_7NSO_3$	Gef.
N	4,98	5,07
S	11,40	11,65

Disulfid. Aus der blauen alkalischen Mercaptanlösung mit Ferricyankalium und darauf folgendes Ansäuern mit Salzsäure. Aus Anilin rotbraune Nadeln. Schmelzp. über 300°.

0,1321 g gaben 0,1257 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{14}S_2O_6$	Gef.
S	12,57	13,06

Digitized by Google

Methyläther des Mercaptans. In allen Fällen, wo Oxyderivate von Rhodaniden vorliegen, findet bei der Darstellung der Mercaptanäther aus der alkalischen Lösung keine Abscheidung statt, da die Oxygruppen unter diesen Verhältnissen nicht ätherifiziert werden. Die Bildung des Mercaptanäthers gibt sich in diesen Fällen durch eine Farbenänderung der alkalischen Lösung zu erkennen. Im vorliegenden Falle geht die Farbe von blau in violett über. Durch Ansäuern werden die freien Oxymercaptanäther abgeschieden. Aus Alkohol rotbraune Nadeln vom Schmelzp. 194°.

0,1788 g gaben 0,1516 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{10}SO_3$	Gef.
S	11,87	11,64

Benzyläther. Aus Eisessig blaurote Nadeln. Schmelzpunkt 242°.

0,1800 g gaben 0,1210 $BaSO_4$

	Ber. für $C_{21}H_{14}SO_3$	Gef.
S	9,26	9,23

Sulfon des Benzyläthers. Aus verdünntem Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 216°.

0,1010 g gaben 0,0597 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{14}SO_5$	Gef.
S	8,47	8,12

9. 3,4-Dioxyanthrachinon-1-mercaptan (Monothiopurpurin).
(Aus Aminoalizarin.)

Rhodanid. Versetzt man die in konz. schwefelsaurer Lösung mit Nitrosylschwefelsäure erhaltene Diazolösung mit Eis, so fällt kein schwerlösliches Diazosulfat aus. Man verdünnt deshalb in diesem Falle mit viel Wasser und verfährt sonst wie immer. Auf Zusatz von Rhodankalium fällt ein rotes Diazorhodanid aus, das sich beim Verkochen gelb färbt. Das rohe Rhodanid wird zur Entfernung von etwas Purpurin mit Alkohol und Äther ausgewaschen und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Gelbrote Nadeln, die über 350° schmelzen.

Digitized by Google

0,1664 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei 22° und 744 mm Druck.
0,1768 g „ 0,1429 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_7NSO_4$	Gef.
N	4,71	4,93
S	10,79	11,09

Disulfid. Das Rhodanid löst sich in alkoholischem Kali zunächst ohne Aufspaltung mit violetter Farbe auf. Erhitzt man nun, so wird die Rhodangruppe aufgespalten, und die Farbe schlägt in blau um. Die Oxydation wurde mit Luft ausgeführt. Das durch Ansäuern erhaltene Tetraoxydisulfid krystallisiert aus Nitrobenzol in roten Nadeln, die über 300° schmelzen.

0,1972 g gaben 0,1744 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{14}S_2O_8$	Gef.
S	11,83	12,1

Methyläther des Mercaptans. Die blaue alkalische Lösung des Mercaptans färbt sich auf Zusatz von Jodmethyl blaustichig rot. Beim Ansäuern fällt der freie Dioxymercaptanäther in roten Flocken aus. Aus Alkohol rote Nadeln vom Schmelzp. 248°.

0,1091 g gaben 0,2524 CO_2 und 0,0314 H_2O.
0,1596 g „ 0,1272 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{10}SO_4$	Gef.
C	62,9	63,1
H	3,49	3,52
S	11,18	10,9

10. Anthrachinon-1,4-dimercaptan (Dithiochinizarin).

Dirhodanid. Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurde dieses Dirhodanid auf einem abnormen Wege erhalten. Diazotiert man 1-Amino-4-nitroanthrachinon und verkocht mit Rhodankalium, so wird außer der Diazogruppe auch noch die Nitrogruppe gegen Rhodan ausgetauscht. Das in konz. Schwefelsäure dargestellte Diazosulfat fällt auf Zusatz von Eis in gelben Nadeln aus. Das Diazorhodanid ist rot gefärbt und nimmt beim Verkochen eine hellgelbe Farbe an. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln, die über 300° schmelzen. Das gleiche Dirhodanid

Digitized by Google

kann auch aus dem oben beschriebenen 4-Amino-1-rhodananthrachinon durch Diazotieren und Verkochen mit Rhodankalium erhalten werden. Da die Rhodangruppe jedoch durch konz. Schwefelsäure verändert wird, so muß man die Diazotierung mit konz. Salzsäure und gasförmiger „salpetriger Säure" ausführen. Als wirkliche Darstellungsmethode ist jedoch das zuerst beschriebene Verfahren dem letzteren wesentlich vorzuziehen.

Außerdem entsteht das 1,4-Dirhodanid beim Diazotieren des 1-Amino-4-chloranthrachinons und darauffolgendem Verkochen mit Rhodankalium.

0,2148 g gaben 17,1 ccm Stickgas bei 20° und 746 mm Druck.
0,1270 g „ 0,1821 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_6N_2S_2O_2$	Gef.
N	8,70	8,94
S	19,90	19,67

Dimethyläther. Erhitzt man das Dirhodanid mit alkoholischem Kali, so bildet sich das grüngefärbte Salz des Dithiochinizarins. Auf Zusatz von Jodmethyl findet ein Farbenumschlag in Rotbraun statt, und es scheidet sich der Dimethyläther ab, der aus Alkohol in rotbraunen Nadeln vom Schmelzp. 127° krystallisiert.

0,1623 g gaben 0,2509 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}S_2O_2$	Gef.
S	21,35	21,18

Disulfon des Dimethyläthers. Aus Eisessig lange, hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 280°.

0,1086 g gaben 0,2117 CO_2 und 0,0320 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}S_2O_6$	Gef.
C	52,74	53,09
H	3,32	3,3

Diäthyläther. Aus Alkohol rotgelbe Nadeln vom Schmelzp. 177°.

0,1279 g gaben 0,1820 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{16}S_2O_2$	Gef.
S	19,53	19,46

Disulfon des Diäthyläthers. Aus verdünntem Eisessig hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 217°.

Digitized by Google

0,1057 g gaben 0,2140 CO_2 und 0,0375 H_2O.
0,1361 g „ 0,1610 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{16}S_2O_6$	Gef.
C	55,1	55,21
H	4,08	3,91
N	16,34	16,24

Dibenzyläther. Aus Eisessig rote Blätter vom Schmelzpunkt 230°.

0,1085 g gaben 0,1105 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{20}S_4O_2$	Gef.
S	14,17	14,1

Disulfon des Dibenzyläthers. Aus Eisessig hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 263°.

0,1040 g gaben 0,2485 CO_2 und 0,0377 H_2O.
0,1250 g „ 0,1142 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{20}S_4O_6$	Gef.
C	65,08	65,16
H	3,90	4,06
S	12,42	12,56

Dithioglykolsäure. Aus Eisessig rote Nadeln. Schmelzpunkt über 300°.

0,1674 g gaben 0,2009 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{12}S_2O_6$	Gef.
S	16,51	16,42

1-Jod-4-nitroanthrachinon. Diazotiert man, wie oben beschrieben, 1-Amino-4-nitroanthrachinon und verkocht die mit Wasser verdünnte Lösung mit Jodkalium, so erhält man normalerweise 1-Jod-4-nitroanthrachinon, d. h. die Nitrogruppe wird nicht durch Jod ersetzt. Aus Nitrobenzol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 259°

0,2093 g gaben 6,9 ccm Stickgas bei 20° und 746 mm Druck.
0,1222 g „ 0,0760 AgJ.

	Ber. für $C_{14}H_6NJO_4$	Gef.
N	3,69	3,71
J	33,51	33,3

11. Anthrachinon-1,5-dimercaptan (Dithioanthrarufin).

Dirhodanid. Nach dem Diazotieren in konz. Schwefelsäure fällt auf Zusatz von Eis ein krystallisiertes Di-

Digitized by Google

azosulfat in goldgelben Nadeln aus. Die Darstellung des Rhodanides erfolgt in gleicher Weise wie beim 1-Mercaptan beschrieben. Aus Nitrobenzol messinggelbe, verfilzte Nadeln, die über 350° schmelzen. Da die Umkrystallisation mit großen Verlusten verknüpft ist, so verwendet man für die Darstellung von Derivaten das fast reine Rohprodukt.

0,1425 g gaben 11,6 ccm Stickgas bei 26° und 740 mm Druck.
0,2087 g „ 0,2977 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_6N_4S_2O_2$	Gef.
N	8,70	8,74
S	19,91	19,59

Diäthyläther. Das Dirhodanid löst sich in alkoholischem Kali unter Aufspaltung der Rhodangruppe mit rein blauer Farbe auf. Beim Zusatz von Jodäthyl fällt der Diäthyläther in roten Krystallen aus. Aus Eisessig rote Nadeln vom Schmelzp. 230°.

0,1548 g gaben 0,2184 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}S_2O_2$	Gef.
S	19,53	19,37

12. 5-Aminoanthrachinon-1-mercaptan.

Rhodanid. 5 g 1,5-Diaminoanthrachinon wurden in 25 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit so viel Nitrosylschwefelsäure versetzt, als einem Molekulargewicht Nitrit entspricht. Die Diazolösung wurde nach dem Stehen über Nacht 8 Stunden auf dem Dampfbade auf 80° erhitzt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Der abfiltrierte rotbraune Niederschlag wird mit Wasser von 70—80° erwärmt, wobei das Monodiazosulfat mit violettroter Farbe in Lösung geht. Beim Abkühlen krystallisiert letzteres in metallglänzenden Nadeln aus. Nach dem Abfiltrieren löst man wiederum in heißem Wasser auf, filtriert von geringen Mengen ungelösten Stoffes ab, versetzt mit Rhodankalium und verkocht in üblicher Weise. Das 5-Amino-1-rhodanid wird als Rohprodukt in Form eines dunkelroten krystallinischen Niederschlages erhalten, der nicht ganz scharf bei 235°

Digitized by Google

schmilzt. Die Ausbeute beträgt infolge der nicht glatt verlaufenden Halbdiazotierung nur 1,5 g. Die Umkrystallisation des Rohproduktes gelang nicht, weshalb die Analysenresultate etwas ungenau ausfielen.

0,1024 g gaben 0,2394 CO_2 und 0,0322 H_2O.
0,0842 g „ 7,2 ccm Stickgas bei 18° und 734 mm Druck.
0,1172 g „ 0,0910 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_9N_1SO_2$	Gef.
C	63,76	64,28
H	3,51	2,85
N	9,48	10,00
S	10,66	11,45

Benzyläther. Aus Pyridin grünlich metallglänzende Nadeln, die 2 Mol. Krystallpyridin enthalten. Schmelzpunkt 196°.

0,0938 g gaben 6,9 ccm Stickgas bei 21° und 742 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{15}NSO_2 + 2C_5H_5N$	Gef.
N 8,35	8,13

0,1050 g, pyridinfrei, gaben 0,0718 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{15}NSO_2$	Gef.
S	9,29	9,38

13. 5-Chloranthrachinon-1-mercaptan.

5-Chlor-1-aminoanthrachinon. Aus Eisessig tiefrote Nadeln vom Schmelzp. 210°.

0,1098 g gaben 0,2640 CO_2 und 0,0281 H_2O.
0,1371 g „ 6,8 ccm Stickgas bei 19° und 747 mm Druck.
0,1260 g „ 0,0697 AgCl.

	Ber. für $C_{14}H_8NClO_2$	Gef.
C	65,24	65,56
H	3,13	2,86
N	5,44	5,57
Cl	13,77	13,68

Acetylderivat. Aus Eisessig gelbe Blätter vom Schmelzp. 216°.

0,1363 g gaben 6,1 ccm Stickgas bei 19° und 743 mm Druck.
0,2205 g „ 0,1040 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{10}NClO_3$	Gef.
N	4,67	5,00
Cl	11,83	11,66

Digitized by Google

Rhodanid. Gießt man die schwefelsaure Diazolösung auf Eis, so scheidet sich das Diazosulfat in bräunlichgelben Krystallen ab. Das Rhodanid krystallisiert aus o-Nitrotoluol in Form goldgelber breiter Nadeln vom Schmelzp. 287°.

0,1444 g gaben 0,0685 AgCl und 0,1139 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_6NClSO_2$	Gef.
Cl	11,83	11,73
S	10,70	10,83

Disulfid. Bei der Aufspaltung des Rhodanides erhält man eine violette Mercaptidlösung. Das freie Mercaptan färbt Wolle als Disulfid stark gelbstichig orange an. Das durch Oxydation mit Luft oder Ferricyankalium erhaltene Disulfid krystallisiert aus o-Nitrotoluol in Form gelbbrauner Nädelchen, die oberhalb 360° schmelzen.

0,4087 g gaben 0,2086 AgCl und 0,3426 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{12}Cl_2S_4O_4$	Gef.
Cl	12,96	12,62
S	11,72	11,51

Methyläther. Aus Eisessig lange, braunrote Nadeln vom Schmelzp. 228°.

0,1127 g gaben 0,0544 AgCl und 0,0903 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_9ClSO_2$	Gef.
Cl	12,29	11,94
S	11,11	11,00

Thioglykolsäure. Aus Eisessig hellgelbe Nadeln vom Schmelzp. 278°.

0,0952 g gaben 0,0406 AgCl und 0,0651 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_9ClSO_4$	Gef.
Cl	10,66	10,54
S	9,64	9,39

Die Darstellung des entsprechenden Thiophens gelang nicht.

14. 5-Methylaminoanthrachinon-1-mercaptan.

Bezüglich der Darstellung des 5-Methylamino-1-aminoanthrachinons vgl. D. R. P. Nr. 156759 (Friedländer

Digitized by Google

8, 293). Die Base krystallisiert aus Alkohol in rotvioletten Nadeln vom Schmelzp. 193°.

0,1334 g gaben 0,3498 CO_2 und 0,0584 H_2O.
0,1772 g „ 18,3 ccm Stickgas bei 15° u. 715 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O_2$	Gef.
C	71,4	71,51
H	4,8	4,9
N	11,11	11,31

Rhodanid. Das Amin wird in konz. Schwefelsäure gelöst und mit Nitrosylschwefelsäure diazotiert. Beim Gießen auf Eis fällt ein braunschwarzes, krystallinisches Diazosulfat aus, das mit Rhodankalium in ein braunes Diazorhodanid übergeht. Das Kernrhodanid krystallisiert aus Eisessig oder Pyridin in dunkel rotvioletten Nadeln vom Schmelzp. 268°.

0,1317 g gaben 0,3133 CO_2 und 0,0415 H_2O.
0,1317 g „ 0,1041 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2SO_2$	Gef.
C	65,27	64,88
H	3,43	3,53
S	10,9	10,85

Disulfid. Durch Aufspaltung des Rhodanides mit alkoholischem Kali entsteht eine tiefviolette Mercaptidlösung, aus der durch Oxydation im Luftstrom das Disulfid als roter Niederschlag zu gewinnen ist. Es krystallisiert aus o-Nitrotoluol in roten linsenförmigen Aggregaten vom Schmelzp. 321°.

0,2307 g gaben 0,1963 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{20}N_2S_2O_4$	Gef.
S	11,96	11,68

Methyläther. Aus Eisessig dunkelrote Nadelbüschel vom Schmelzp. 248°.

0,1700 g gaben 0,1402 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{13}NSO_2$	Gef.
S	11,38	11,32

15. 5-Dimethylaminoanthrachinon-1-mercaptan.

Bezüglich der Darstellung des 5-Dimethylamino-1-aminoanthrachinons aus 5-Chlor-1-aminoanthrachinon und

Digitized by Google

Dimethylamin vgl. D.R.P. 156759 (Friedländer 8, 293). Die Base krystallisiert aus Alkohol in roten rhombischen Blättchen, die bei 222° schmelzen.

0,1628 g gaben 0,4320 CO_2 und 0,0793 H_2O.
0,2022 g „ 19 ccm Stickgas bei 21° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_2$	Gef.
C	72,25	72,37
H	5,30	5,45
N	10,53	10,49

Rhodanid. Die Diazotierung des Amins wurde in verdünnt schwefelsaurer Lösung vorgenommen. Beim Zugeben von Rhodankalium fällt das braune Diazorhodanid aus. Das Kernrhodanid wird aus Eisessig oder Pyridin in Form von dunkel rotvioletten Nadeln vom Schmelzpunkt 212° erhalten.

0,1509 g gaben 0,3667 CO_2 und 0,0533 H_2O.
0,1283 g „ 0,0961 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2SO_2$	Gef.
C	66,20	66,27
H	3,92	3,95
S	10,40	10,28

Disulfid. Durch Oxydation der violetten Mercaptidlösung vermittelst des Luftsauerstoffs entsteht das rote Disulfid, das, aus Eisessig in Nadeln krystallisierend, bei 272° schmilzt.

0,0920 g gaben 0,0751 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{32}H_{24}N_2S_2O_4$	Gef.
S	11,36	11,23

Methyläther. Aus Eisessig rote Nadeln vom Schmelzpunkt 176,5°.

0,1400 g gaben 0,1101 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{15}NSO_2$	Gef.
S	10,76	10,8

5-Dimethylamino-1-anthrachinonmercaptanbromäthyläther.

5 g des im vorhergehenden beschriebenen 5-Dimethylamino-1-rhodanids werden in der üblichen Weise mit alkoholischem Kali aufgespalten. Nach Zusatz von 20 ccm Äthylenbromid zur filtrierten Mercaptidlösung wird nicht

Digitized by Google

ganz bis zum Sieden erhitzt, bis nach Verlauf einer Stunde die anfangs intensiv violette Lösung eine hellere rote Farbe angenommen hat und unten ein rotes Öl sich befindet. Nach Vertreiben des Äthylenbromids mit Wasserdampf wird mit Alkohol aus dem Reaktionsprodukt der nebenher entstandene Vinyläther extrahiert. Durch mehrfaches Umkrystallisieren des Rückstandes aus Xylol erhält man den reinen Bromäthyläther in roten Blättchen vom Schmelzp. 186°.

0,1749 g gaben 6,2 ccm Stickgas bei 26,5° u. 740,5 mm Druck.
0,1320 g „ 0,0781 $BaSO_4$.
0,1392 g „ 0,0657 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{16}NBrSO_2$	Gef.
N	3,59	3,80
Br	20,49	20,09
S	8,22	8,12

Vinyläther. Darstellung wie oben. Aus Alkohol rotbraune glänzende Blättchen vom Schmelzp. 161,5°.

0,1238 g gaben 0,3161 CO_2, 0,0551 H_2O und 0,0960 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{15}NSO_2$	Gef.
C	69,86	69,64
H	4,89	4,98
S	10,37	10,65

Dibromäthyläther. Darstellung wie bei den entsprechenden *α*- und *β*-Verbindungen. Aus Benzol und Ligroin dunkelbraune, an der Luft zersetzliche Blättchen vom Schmelzp. 143°.

0,1202 g gaben 0,0615 $BaSO_4$ und 0,0964 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{15}NBr_2SO_2$	Gef.
Br	34,09	34.13
S	6,83	7,03

Acetenyläther. 0,8 g des Dibromäthyläthers werden mit 2 g einer 50 prozentigen wäßrigen Kalilösung und soviel Alkohol zum Sieden erhitzt, daß fast alles in Lösung geht. Nach viertelstündigem Kochen ist die Reaktion beendet. Aus Benzol und Ligroin krystallisiert der Acetenyläther in dunkel rotbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 197°.

Digitized by Google

0,1194 g gaben 0,3086 CO_2 und 0,0486 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{13}NSO_2$	Gef.
C	70,32	70,49
H	4,26	4,55

16. 5-Piperidoanthrachinon-1-mercaptan.

5-Piperido-1-aminoanthrachinon. Aus Pyridin derbe braunrote Tafeln vom Schmelzp. 149°.

0,1767 g gaben 0,4820 CO_2 und 0,0956 H_2O.
0,1546 g „ 12,8 ccm Stickgas bei 19° u. 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{18}N_2O_2$	Gef.
C	74,47	74,39
H	5,92	6,05
N	9,15	9,27

Rhodanid. Das Diazosulfat scheidet sich auf Zusatz von Eis nicht ab. Beim Verkochen mit Rhodankalium bildet sich das schwerlösliche Sulfat des Rhodanides, aus dem man mit Soda das freie Rhodanid erhält. Aus verdünntem Alkohol violette glänzende Nadeln vom Schmelzp. 164°.

0,1688 g gaben 0,4272 CO_2 und 0,0705 H_2O.
0,1359 g „ 0,0884 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2SO_2$	Gef.
C	68,93	69,02
H	4,63	4,67
S	9,21	8,93

Benzyläther des Mercaptans. Aus Benzol und Ligroin fast schwarze lange Nadeln vom Schmelzp. 210°.

0,1379 g gaben 0,3826 CO_2 und 0,0694 H_2O.

	Ber. für $C_{26}H_{22}NSO_2$	Gef.
C	75,50	75,67
H	5,61	5,63

17. 8-Piperidoanthrachinon-1-mercaptan.

8-Piperido-1-aminoanthrachinon. Aus verdünntem Pyridin derbe dunkelviolette Krystalle vom Schmelzp. 180°.

0,2152 g gaben 0,5892 CO_2 und 0,1174 H_2O.
0,1723 g „ 14,1 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gef.
C	74,47	74,67
H	5,92	6,10
N	9,15	9,19

Rhodanid. Mit Eis kein festes Diazosulfat. Das Kernrhodanid wird auch hier als Sulfat abgeschieden. Das freie Rhodanid krystallisiert aus Alkohol in Form langer dunkelvioletter Nadeln. Schmelzp. 164°.

0,1625 g gaben 0,4114 CO_2 und 0,0736 H_2O.
0,1839 g „ 0,1209 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{16}N_2SO_2$	Gef.
C	68,93	69,05
H	4,63	5,07
S	9,21	9,03

Methyläther. Aus Alkohol große braunrote Nadeln. Schmelzp. 187°.

0,1662 g gaben 0,1132 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{30}H_{19}NSO_2$	Gef.
S	9,51	9,35

18. Anthrachinon-1,8-dimercaptan (Dithiochrysazin).

Dirhodanid. Darstellung wie bei dem 1,5-Dimercaptan beschrieben. Aus Nitrobenzol messinggelbe Nadeln. Schmelzp. über 300°.

0,1549 g gaben 12 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.
0,1310 g „ 0,1914 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_6N_2S_2O_2$	Gef.
N	8,68	8,84
S	19,88	19,67

Dimethyläther. Aus verdünntem Aceton lange braunrote Nadeln vom Schmelzp. 221°.

0,1484 g gaben 0,2275 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}S_2O_2$	Gef.
S	21,34	21,05

Diäthyläther. Aus Alkohol derbe rote Nadeln vom Schmelzp. 169°.

0,1213 g gaben 0,1710 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{16}S_2O_2$	Gef.
S	19,50	19,24

Digitized by Google

Dibenzyläther. Aus Nitrobenzol orangerote Nadeln vom Schmelzp. 240°.

0,1183 g gaben 0,1255 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{20}S_2O_2$	Gef.
S	14,17	14,56

19. Anthrachinon-1-mercaptan-4-carbonsäure.

1-Amino-4-cyananthrachinon. Eine wäßrige Paste des Sulfates des halbdiazotierten 1,4-Diaminoanthrachinons (s. o. 4-Amino-1-mercaptan) wird bei 30° allmählich in eine Kupfercyanürlösung eingetragen und schließlich bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung auf dem Dampfbade erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit viel heißem Wasser gut ausgewaschen. Ausbeute an Rohprodukt über 90 Proz. der Theorie. Es gelang nicht, das Produkt krystallisiert zu erhalten.

1-Amino-4-anthrachinoncarbonsäure. Die Verseifung gelang am besten durch Erhitzen des Cyanides mit Sodalösung im Autoklaven. Zu diesem Zwecke wurden 45 g des Cyanides mit 250 ccm einer 10 prozentigen Sodalösung 8 Stunden im Autoklaven auf 150° erhitzt. Man filtriert vom Niederschlage ab und extrahiert letzteren mehrfach mit heißem Wasser. Die vereinigten Filtrate werden angesäuert, worauf die abgeschiedene Säure zunächst aus viel verdünnter Salzsäure (auf 1 Liter Wasser 5 ccm einer 10 prozentigen Salzsäure) und dann aus Eisessig umkrystallisiert wird. Man erhält so lange dunkelbraune Nadeln, welche bei 246—248° unter Zersetzung schmelzen. Die Ausbeute an reiner Säure beträgt etwa 35 Proz. der Theorie.

0,1495 g gaben 0,3711 CO_2 und 0,0534 H_2O.
0,2594 g „ 11,9 ccm Stickgas bei 18° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_9NO_4$	Gef.
C	67,40	67,70
H	3,40	4,00
N	5,25	5,12

1-Rhodan-4-anthrachinoncarbonsäure. Das Diazosulfat fällt auf Zusatz von Eis nicht aus, läßt sich aber durch

Digitized by Google

Ammonsulfat in Form von gelbbraunen Nädelchen aussalzen. Das Diazorhodanid scheidet sich in der Kälte in gelbbraunen Nadeln ab. Beim Erhitzen geht die Rhodancarbonsäure in Lösung und scheidet sich beim Abkühlen in Form gelber Nadeln ab. Aus Nitrobenzol breite, graugelbe Nadeln, die sich bei 280° zersetzen. Ausbeute an Rohprodukt 85 Proz. der Theorie.

0,1206 g gaben 0,0902 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_7NSO_4$	Gef.
S	10,37	10,28

Methyläther. Bei der Aufspaltung der Rhodancarbonsäure erhält man eine blauviolette Mercaptidlösung. Versetzt man diese mit Jodmethyl, so schlägt die Farbe bald in braun um. Beim Ansäuern fällt die Mercaptanäthercarbonsäure in gelben Nadeln aus, die aus verdünntem Alkohol in Form gelbroter breiter Nadeln vom Schmelzp. 278° krystallisiert.

0,1275 g gaben 0,0967 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}SO_4$	Gef.
S	10,76	10,42

20. Anthrachinon-1-mercaptan-5-carbonsäure.

1-Amino-5-cyananthrachinon. Eine wäßrige Paste des Sulfates des halbdiazotierten 1,5-Diaminoanthrachinons (s. o. 5-Amino-1-mercaptan) wird bei 80° zu einer Lösung von Kupfercyanür zugegeben; die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 30—40 Proz. der Theorie. Aus Alkohol dunkelrote Blättchen vom Schmelzp. 300°.

0,2037 g gaben 0,5374 CO_2 und 0,0596 H_2O.
0,1537 g „ 15,5 ccm Stickgas bei 19° und 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_6N_2O_2$	Gef.
C	72,58	71,95
H	3,25	3,27
N	11,30	11,15

1-Amino-5-anthrachinoncarbonsäure. Die Verseifung des Nitrils gelingt schon durch längeres Kochen mit konz. Schwefelsäure; die besten Ausbeuten (60—70 Proz. der Theorie) erhält man beim Erhitzen mit Sodalösung

Digitized by Google

im Autoklaven auf 150°. Aus sehr viel ganz verdünnter Salzsäure krystallisiert die freie Carbonsäure in roten, derben Prismen vom Schmelzp. 265°.

0,2133 g gaben 9,9 ccm Stickgas bei 16° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_9NO_4$	Gef.
N	5,25	5,29

1-Rhodan-5-anthrachinoncarbonsäure. Beim Gießen auf Eis scheidet sich das Diazoniumsulfat in gelbbraunen Nadeln ab. Aus Eisessig kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 307°.

0,1388 g gaben 0,1052 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_7NSO_4$	Gef.
S	10,37	10,40

Methyläther. Aus Nitrobenzol gelbbraune, kugelförmig gruppierte Nadeln vom Schmelzp. 276°.

0,1871 g gaben 0,1197 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}SO_4$	Gef.
S	10,75	11,06

21. Anthrachinon-1-mercaptan-5-sulfosäure.

1-Aminoanthrachinon-5-sulfosäure. Entsteht aus der 1-Nitro-5-sulfosäure durch Reduktion mit wäßrigem Schwefelnatrium. Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser in rotvioletten Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,1250 g, krystallwasserhaltig, verloren 0,0064 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_8NSO_5K + H_2O$	Gef.
H_2O	5,02	5,12

0,1205 g, wasserfrei, gaben 4,5 ccm Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.

0,1114 g gaben 0,0777 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_8NSO_5K$	Gef.
N	4,11	4,17
S	9,39	9,57

Rhodanid. 10 g 1-amino-5-anthrachinonsulfosaures K werden in 35 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und mit Nitrosylschwefelsäure (3 g Natriumnitrit in 30 ccm konz. Schwefelsäure) unter Rühren diazotiert. Beim Gießen auf

Digitized by Google

Eis fällt das Diazoniumsulfat in gelben rhombischen Tafeln aus. Nach dem Verkochen mit Rhodankalium erhält man eine heiße klare Lösung, aus der beim Erkalten das Kaliumsalz der 1-Rhodan-5-anthrachinonsulfosäure in Form von zugespitzten Blättchen von gelbbrauner Farbe ausfällt. Es wird aus Eisessig und Wasser im Verhältnis 1:5 umkrystallisiert.

0,5385 g verloren 0,0229 H_2O.

Ber. für $C_{15}H_6NS_2O_5K + H_2O$	Gef.
H_2O 4,49	4,25

0,2702 g, krystallwasserfrei, gaben 8,5 ccm Stickgas bei 18° und 750 mm Druck.

0,1147 g, getrocknet, gaben 0,1378 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{15}H_6NS_2O_5K$	Gef.
N 3,66	3,57
S 16,73	16,50

Disulfid. Beim Kochen mit 10prozentiger wäßriger Kalilösung wird die Rhodansulfosäure sehr rasch aufgespalten. Die Lösung des Mercaptids besitzt eine tiefviolette Färbung. Beim Durchleiten von Luft findet verhältnismäßig langsam eine Oxydation zum Disulfid statt, dessen Kaliumsalz in einer sehr schwer filtrierbaren, schleimigen Form aus der Lösung ausfällt. Aus verdünnter Essigsäure sehr feine gelbe Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten. Bei einer bestimmten Konzentration läßt es sich erreichen, daß das Kaliumsalz der Disulfid-Sulfosäure schon in der Siedehitze in dunkelroten, großen Prismen ausfällt, die jedoch der Analyse zufolge mit der gelben Modifikation identisch sind.

0,1692 g gaben 0,2227 $BaSO_4$.

0,1947 g „ 0,0463 K_2SO_4.

Ber. für $C_{28}H_{12}S_4O_{10}K_2$	Gef.
S 17,94	18,07
K 10,96	10,68

Methyläther. Aus verdünnter Essigsäure orangerote Stäbchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,1470 g verloren 0,0125 H_2O.

Ber. für $C_{15}H_9S_4O_5K + 2H_2O$	Gef.
H_2O 9,23	8,50

Digitized by Google

0,1104 g, krystallwasserfrei, gaben 0,1372 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_9S_2O_5K$	Gef.
S	17,22	17,06

22. Anthrachinon-1-mercaptan-8-sulfosäure.

1-Aminoanthrachinon-8-sulfosäure. Aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduktion mit Schwefelnatrium. Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser in roten Prismen.

0,1335 g gaben 5,18 ccm Stickgas bei 23° und 739 mm Druck.
0,1073 g „ 0,0762 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_8NSO_5K$	Gef.
N	4,11	4,23
S	9,39	9,75

Rhodanid. Diazotierung wie oben bei der 1,5-Reihe. Das Diazoniumsulfat fällt beim Gießen auf Eis nicht aus; beim Zugeben von Rhodankalium fällt das Diazorhodanid aus, welches mit Ammonsulfat vollkommen ausgefällt und nach Filtrieren mit Wasser verkocht wird. Das Kaliumsalz krystallisiert aus verdünnter Essigsäure (1:5) in braunen Prismen, die $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

0,4719 g verloren 0,0341 H_2O.

Ber. für $C_{15}H_6NS_2O_5K + 1^1/_2\,H_2O$		Gef.
H_2O	6,74	7,23

0,1291 g, getrocknet, gaben 4,3 ccm Stickgas bei 21° und 744 mm Druck.
0,1448 g, getrocknet, gaben 0,1733 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_6NS_2O_5K$	Gef.
N	3,66	3,78
S	16,73	16,43

Alle Versuche, die 1,8-Disulfidsulfosäure darzustellen, mißglückten, da immer nur 1,8-Disulfosäure entstand.

Methyläther. Aus der wäßrigen violetten Mercaptidlösung mit Jodmethyl. Das Kaliumsalz krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in orangeroten Nadeln.

0,1043 g gaben 0,1307 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_9S_2O_5K$	Gef.
S	17,22	17,23

Digitized by Google

23. Anthrachinon-1-mercaptan-6-sulfosäure.

1-Aminoanthrachinon-6-sulfosäure. Diese Verbindung entsteht aus der entsprechenden Nitrosulfosäure durch Reduktion mittelst Schwefelnatrium. Aus verdünntem Alkohol (1:1) rote feine Prismen, die $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

0,6993 g verloren 0,1210 H_2O.

Ber. für $C_{14}H_8NSO_5K + 3^1/_2H_2O$		Gef.
H_2O	17,57	17,30

0,1007 g, getrocknet, gaben 3,8 ccm Stickgas bei 22° und 745 mm Druck.

0,1277 g, getrocknet, gaben 0,0878 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_8NSO_5K$	Gef.
N	4,11	4,15
S	9,39	9,44

Rhodanid. Das Diazoniumsulfat ist in Wasser schwer löslich. Das Kaliumsalz der Rhodansulfosäure krystallisiert aus Wasser (0,3 g löslich in 2 Liter) mit 1 Mol. Krystallwasser in gelben Nadeln.

0,1066 g verloren 0,0050 H_2O.

Ber. für $C_{15}H_6NS_2O_5K + H_2O$		Gef.
H_2O	4,49	4,69

0,1011 g, getrocknet, gaben 3,4 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

0,1423 g, getrocknet, gaben 0,1663 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_6NS_2O_5K$	Gef.
N	3,66	3,79
S	16,73	16,05

Disulfid. Beim Durchleiten von Luft durch die tiefviolette wäßrige Mercaptidlösung fällt das gelbe Disulfid in feinster Verteilung aus. Aus verdünnter Essigsäure gelbe, unvollkommen entwickelte Prismen.

0,1075 g gaben 0,1387 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{12}S_4O_{10}K_2$	Gef.
S	17,94	17,72

Methyläther. Das Kaliumsalz krystallisiert aus einer Mischung von Wasser, Alkohol und Eisessig (5:5:1) in langen, regelmäßigen Prismen von orangeroter Farbe.

Digitized by Google

0.4050 g verloren 0,0333 H_2O.

Ber. für $C_{15}H_9S_2O_5K + 2H_2O$		Gef.
H_2O	9,23	8,22

0,1021 g, getrocknet, gaben 0,1269 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{15}H_9S_2O_5K$		Gef.
S	17,22	17,07

24. Anthrachinon-1-mercaptan-7-sulfosäure.

1-Aminoanthrachinon-7-sulfosäure. Die freie Säure krystallisiert aus Wasser in violettroten, strahlig angeordneten Nadeln.

0,1546 g gaben 0,3142 CO_2 und 0,0487 H_2O.
0,1100 g „ 0,0826 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{14}H_9NSO_5$		Gef.
C	55,42	55,43
H	2,97	3,52
S	10,58	10,31

Rhodanid. Darstellung wie bei den isomeren Verbindungen. Auch hier ist das Diazoniumsulfat in Wasser unlöslich. Das Kaliumsalz der Rhodansulfosäure krystallisiert aus verdünnter Essigsäure in hellgelben, rechtwinkligen Prismen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

1,1163 g verloren 0,0610 H_2O.

Ber. für $C_{15}H_6NS_2O_5K + H_2O$		Gef.
H_2O	4,49	5,47

0,1344 g, getrocknet, gaben 0,2308 CO_2 und 0,0254 H_2O.
0,1900 g, „ „ 6,3 ccm Stickgas bei 21° und 752 mm Druck.
0,1792 g, getrocknet, gaben 0,2167 $BaSO_4$.

Ber. für $C_{15}H_6NS_2O_5K$		Gef.
C	46,96	46,83
H	1,58	2,11
N	3,66	3,72
S	16,73	16,60

Disulfid. Die violette Mercaptidlösung wird wie oben mit Luft oxydiert. Das Kaliumsalz krystallisiert aus verdünntem Alkohol (1:1) in hellgelben Tafeln, die 5 Mol. Krystallwasser enthalten.

Digitized by Google

0,1429 g verloren 0,0176 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{12}S_4O_{10}K_2 + 5H_2O$	Gef.
H_2O	12,80	12,32

0,1266 g, getrocknet, gaben 0,1592 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{12}S_4O_{10}K_2$	Gef.
S	17,94	17,27

Methyläther. Aus verdünnter Essigsäure orangerote Nadeln.

0,1048 g gaben 0,1342 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_8S_2O_5K$	Gef.
S	17,22	17,58

B. Aryläther der Mercaptane.

1. *Phenyläther des Anthrachinon-1-mercaptans.*

Zu einer Lösung von 1,5 g reinem Ätzkali in 80 ccm gewöhnlichem Alkohol wurden 2,6 g Phenylmercaptan und darauf 3 g 1-Nitroanthrachinon hinzugefügt. Erhitzt man nun auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols, so färbt sich das Reaktionsgemisch zunächst grün; beim längeren Erhitzen schlägt die Farbe in braunrot um, und es scheidet sich dabei das Reaktionsprodukt bereits zum Teil in der Wärme ab. Nach halb- bis einstündigem Erhitzen läßt man erkalten, filtriert den braunroten Niederschlag ab und wäscht ihn nacheinander mit Alkohol, Wasser, Alkohol und Äther aus. Aus Eisessig glänzende, gelbrote Nadeln vom Schmelzpunkt 185°.

0,1734 g gaben 0,4812 CO_2 und 0,0614 H_2O.
0,1261 g „ 0,0916 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{12}SO_2$	Gef.
C	75,91	75,68
H	3,83	3,93
S	10,14	9,99

2. *o-Tolyläther des Anthrachinon-1-mercaptans.*

Darstellung wie beim Phenyläther beschrieben. Aus Eisessig breite, rotbraune Nadeln vom Schmelzp. 216°.

Digitized by Google

0,1006 g gaben 0,2830 CO_2 und 0,0376 H_2O.
0,1148 g „ 0,0834 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{14}SO_2$	Gef.
C	76,32	76,72
H	4,27	4,15
S	9,71	9,94

3. *p-Tolyläther des Anthrachinon-1-mercaptans.*

Aus Eisessig orangerote Nadeln vom Schmelzp. 225°.

0,1080 g gaben 0,3012 CO_2 und 0,0420 H_2O.
0,1046 g „ 0,0764 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{14}SO_2$	Gef.
C	76,32	76,36
H	4,27	4,35
S	9,71	9,94

4. *Di-phenyläther des Anthrachinon-1,5-dimercaptans.*

Die Darstellung ist die gleiche wie bei den oben beschriebenen Aryläthern des Anthrachinon-1-mercaptans. Der Phenylester des Thioanthrarufins krystallisiert aus Xylol in rotbraunen, derben Blättern, die bei 250° schmelzen.

0,1134 g gaben 0,3052 CO_2 und 0,0370 H_2O.
0,1032 g „ 0,1106 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{26}H_{16}S_2O_2$	Gef.
C	73,54	73,40
H	3,80	3,65
S	15,12	14,72

5. *Di-p-tolyläther des Anthrachinon-1,5-dimercaptans.*

Aus 1,5-Dinitroanthrachinon und p-Tolylmercaptan. Aus Nitrobenzol goldgelbe Nadeln, deren Schmelzp. oberhalb 300° liegt.

0,1024 g gaben 0,2800 CO_2 und 0,0400 H_2O.
0,1040 g „ 0,1088 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{28}H_{20}S_2O_2$	Gef.
C	74,29	74,57
H	4,46	4,37
S	14,18	14,37

Digitized by Google

6. *1-Thiophenyl-5-anthrachinonsulfosäure.*

Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser in Form langer, gelbroter, glänzender Nadeln.

0,1546 g gaben 0,1676 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{11}S_2O_5K$	Gef.
S	14,77	14,89

7. *1-p-Thiotolyl-5-anthrachinonsulfosäure.*

K-Salz aus Wasser goldgelbe Nadeln.

0,1226 g gaben 0,1274 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{13}S_2O_5K$	Gef.
S	14,31	14,28

8. *1-Thiobenzyl-5-anthrachinonsulfosäure.*

K-Salz aus Wasser goldgelbe Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser.

0,1173 g gaben 0,1133 $BaSO_4$.
0,1239 g verloren 0,0093 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{13}S_2O_5K + 2H_2O$.	Gef.
S	13,24	13,27
H_2O	7,44	7,51

9. *1-Thiosalicyl-5-anthrachinonsulfosäure.*

K-Salz aus Wasser kleine, orangerote Blätter.

0,1395 g gaben 0,1337 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{11}S_2O_7K$	Gef.
S	13,38	13,17

10. *1-p-Nitrothiophenyl-5-anthrachinonsulfosäure.*

Aus Wasser gelbe, breite Nadeln. Ausbeute nicht so gut wie in den früheren Fällen, da viel Disulfid gebildet wird.

0,2885 g gaben 7,7 ccm Stickgas bei 24° und 742 mm Druck.
0,1193 g „ 0,1178 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{10}NS_2O_7K$	Gef.
N	2,92	2,92
S	13,38	13,57

Digitized by Google

11. *1-p-Aminothiophenyl-5-anthrachinonsulfosäure.*

Die Reduktion erfolgte mit Schwefelnatrium in alkoholischer Lösung. K-Salz aus Wasser braune Nadeln.

0,1938 g gaben 5,3 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{12}NS_2O_5K$	Gef.
N	3,12	3,07

12. *1-Thiophenyl-8-anthrachinonsulfosäure.*

K-Salz aus Wasser orangefarbene Nadeln.

0,1175 g gaben 0,1259 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{11}S_2O_5K$	Gef.
S	14,77	14,72

13. *1-p-Thiotolyl-8-anthrachinonsulfosäure.*

K-Salz aus Wasser ziegelrote Nadeln.

0,1169 g gaben 0,1227 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{13}S_2O_5K$	Gef.
S	14,31	14,42

14. *1-Thioäthyl-6-anthrachinonsulfosäure.*

Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser in gelben Blättchen. Ausbeute 10 Proz. der Theorie.

0,2674 g gaben 0,3264 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{11}S_2O_5K$	Gef.
S	16,60	16,67

15. *1-Thiophenyl-6-anthrachinonsulfosäure.*

Aus Wasser krystallisiert das Kaliumsalz in Form langer, gelber Nadeln. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

0,2408 g gaben 0,2628 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{11}S_2O_5K$	Gef.
S	14,77	14,98

16. *1-p-Thiotolyl-6-anthrachinonsulfosäure.*

Aus Wasser lange, gelbe Nadeln des Kaliumsalzes.

0,1628 g gaben 0,1720 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{13}S_2O_5K$	Gef.
S	14,31	14,55

Digitized by Google

17. *1-Thiosalicyl-6-anthrachinonsulfosäure.*

Das K-Salz krystallisiert in kleinen, gelben Blättchen.

0,1653 g gaben 0,1649 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{11}S_2O_7K$	Gef.
S	13,44	13,69

18. *1-Amino-4-thiophenylanthrachinon.*

Äquimolekulare Mengen von 1-Amino-4-nitroanthrachinon, Phenylmercaptan und alkoholischem Kali werden so lange am Rückflußkühler erhitzt, bis die roten Krystalle des Nitroamins verschwunden sind und die Lösung eine tief blaurote Farbe angenommen hat, wozu etwa viertelstündiges Kochen erforderlich ist. Beim Abkühlen scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallisiert ab. Ausbeute 90 Proz. der Theorie. Aus Eisessig blaurote Nadeln vom Schmelzp. 201°.

0,1325 g gaben 0,3517 CO_2 und 0,0473 H_2O.
0,2864 g „ 11,3 ccm Stickgas bei 23° und 733 mm Druck.
0,1658 g „ 0,1182 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{13}NSO_2$	Gef.
C	72,47	72,39
H	3,96	3,40
N	4,23	4,26
S	9,68	9,79

Acetylderivat. Aus Eisessig rotbraune Nadeln vom Schmelzp. 224°.

0,1234 g gaben 0,3198 CO_2 und 0,0450 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{15}NSO_3$	Gef.
C	70,90	70,68
H	4,05	4,08

19. *1-Amino-4-p-thiotolylanthrachinon.*

Darstellung wie mit Phenylmercaptan. Ausbeute 95 Proz. der Theorie. Aus Eisessig blaurote Blätter vom Schmelzp. 218°.

0,1520 g gaben 0,4064 CO_2 und 0,0606 H_2O.
0,1576 g „ 0,1076 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{21}H_{15}NSO_3$	Gef.
C	73,00	72,92
H	4,38	4,46
S	9,29	9,38

Acetylderivat. Aus Eisessig lange, seideglänzende, rotbraune Nadeln vom Schmelzp. 278°.

0,1238 g gaben 0,3230 CO_2 und 0,0484 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{17}NSO_3$	Gef.
C	71,28	71,16
H	4,43	4,38

20. *1-Amino-4-thiosalicylanthrachinon.*

Wie oben; nur muß 6—7 Stunden erhitzt werden. Beim Erkalten fällt das Kaliumsalz aus. Aus Alkohol rotbraune Blättchen.

0,2274 g gaben 0,1296 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{11}NSO_4K$	Gef.
S	7,76	7,83

Äthylester. Aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure. Aus verdünntem Alkohol blaurote Nadeln vom Schmelzp. 166°.

0,1628 g gaben 0,0950 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{23}H_{17}NSO_4$	Gef.
S	7,95	8,02

21. *1-Amino-4-α-thionaphthylanthrachinon.*

Darstellung wie oben. Aus Eisessig dunkelrote Nadeln vom Schmelzp. 232°.

0,1914 g gaben 0,5292 CO_2 und 0,0698 H_2O.
0,1494 g „ 0,0902 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{24}H_{15}NSO_3$	Gef.
C	75,55	75,41
H	3,97	4,08
S	8,41	8,29

C. Mercaptane der Thioarylather.

1. *1-Rhodan-4-thiophenylanthrachinon.*

In diesem Falle wurde das fein pulverisierte Amin unter Kühlung und Rühren in die Nitrosylschwefelsäure

Digitized by Google

allmählich eingetragen. Nach mehrstündigem Rühren gießt man auf Eis, versetzt sofort mit viel Wasser und verkocht die filtrierte Lösung mit Rhodankalium. Diese Operationen müssen möglichst schnell ausgeführt werden, da sonst Verharzung eintritt. Ausbeute an rohem Rhodanid 90 Proz. der Theorie. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Pyridin lange, gelbrote Nadeln vom Schmelzp. 228°.

0,1160 g gaben 0,2880 CO_2 und 0,0308 H_2O.
0,1598 g „ 0,1984 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{11}NS_2O_2$	Gef.
C	67,52	67,71
H	2,98	2,99
S	17,18	17,27

Methylphenyläther des Dithiochinizarins. Bei der Aufspaltung des Rhodanides mit alkoholischem Kali erhält man eine dunkelgrüne Mercaptidlösung. Auf Zusatz von Jodmethyl fällt der Methylphenyläther in roten Flocken aus. Aus Pyridin rote Nadeln vom Schmelzp. 182°.

0,1356 g gaben 0,1756 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{14}S_2O_2$	Gef.
S	17,70	17,79

2. *1-Rhodan-4-p-thiotolylanthrachinon.*

5 g des Amins wurden in 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, auf 100 g Eis gegossen und mit einer wäßrigen Lösung von 1,25 g Natriumnitrit diazotiert. Das abgeschiedene Diazosulfat wird abfiltriert, in Wasser von 80° gelöst und nach dem nochmaligen Filtrieren mit Rhodankalium verkocht, wobei das Diazorhodanid in das gelbe Kernrhodanid übergeht. Aus Pyridin rotgelbe Nadeln vom Schmelzp. 241°.

0,1632 g gaben 0,4070 CO_2 und 0,0496 H_2O.
0,1856 g „ 6,00 ccm Stickgas bei 23° und 737 mm Druck.
0,1520 g „ 0,1848 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{22}H_{13}NS_2O_2$	Gef.
C	68,17	68,01
H	3,31	3,40
N	3,62	3,51
S	16,56	16,70

Digitized by Google

Disulfid des 4-Thiotolyl-1-anthrachinonmercaptans. Auch dieses Rhodanid gibt mit alkoholischem Kali eine tiefgrüne Mercaptidlösung, aus der sich durch Oxydation mit Luft das orangerote Disulfid abscheidet. Aus Pyridin orangerote Nadeln, die oberhalb 330° schmelzen.

0,1126 g gaben 0,1448 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{42}H_{26}S_4O_4$	Gef.
S	17,76	17,67

Methyl-p-tolyläther des Dithiochinizarins. Aus Pyridin rote Blätter vom Schmelzp. 215°.

0,1876 g gaben 0,4818 CO_2 und 0,0744 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{16}S_2O_2$	Gef.
C	70,16	70,04
H	4,29	4,44

D. Thiophenringschlüsse.

1. *Anthrachino-1-thiophen.*

5 g reine 1-Anthrachinoylthioglykolsäure wurden in einem Bombenrohr mit 50—70 ccm Essigsäureanhydrid 1—$1^1/_2$ Stunden auf 145—150° erhitzt. Nach dem Erkalten ist im Rohr Druck vorhanden, und es hat sich das gebildete Thiophen zum größten Teile in langen, gelbbraunen Nadeln, die fast rein sind, abgeschieden. Beim Sublimieren erhält man ein hellgelbes, glänzendes Sublimat, welches aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 179—180° krystallisiert. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt mindestens 75 Proz. der Theorie.

0,2261 g gaben 0,6357 CO_2 und 0,0710 H_2O.
0,2654 g „ 0,2608 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_8SO$	Gef.
C	76,27	76,68
H	3,39	3,49
S	13,56	13,47

2. *2-Methylanthrachino-1-thiophen.*

Versetzt man die alkoholisch alkalische Lösung des 2-Methylanthrachinon-1-mercaptans (s. o.) mit einer al-

Digitized by Google

kalischen Lösung von Monochloressigsäure, so ist nach etwa halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade die ursprünglich violette Färbung des Mercaptans in braunrot umgeschlagen. Die erkaltete Lösung wird sodann mit Salzsäure angesäuert, wobei sich eine Mischung des Methylthiophens mit dessen Carbonsäure als gelbbrauner Niederschlag abscheidet. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Natronlauge erwärmt, wobei die Säure in Lösung ging, während das Thiophen ungelöst blieb. Aus Eisessig gelbe Nadeln vom Schmelzp. 186°.

0,1235 g gaben 0,3490 CO_2 und 0,0453 H_2O.
0,1024 g „ 0,0928 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{10}SO$	Gef.
C	76,80	77,07
H	4,00	4,08
S	12,80	12,46

2-Methylanthrachino-1-thiophencarbonsäure. Säuert man das beim vorigen Versuche erhaltene alkalische Filtrat an, so fällt die Thiophencarbonsäure als gelber Niederschlag aus. Aus Eisessig citronengelbe Nädelchen vom Schmelzp. 271°.

0,1394 g gaben 0,3552 CO_2, 0,0495 H_2O und 0,1123 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{10}SO_4$	Gef.
C	69,39	69,49
H	3,40	3,94
S	10,88	11,07

3. *4-Methoxyanthrachino-1-thiophen.*

Erhitzt man 5 g der entsprechenden Thioglykolsäure mit 30 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden, so scheidet sich beim Erkalten der größte Teil des Thiophenderivates krystallisiert aus. Aus dem Filtrat kann durch Wasser der Rest gefällt werden. Aus Alkohol erhält man schwach gelbbraun gefärbte Blätter, die zuweilen durch Spuren einer Verunreinigung auch rotbraun gefärbt sein können. Schmelzp. 202—203°.

0,1240 g gaben 0,3276 CO_2 und 0,0399 H_2O.
0,1018 g „ 0,0884 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_{10}SO_2$	Gef.
C	72,18	72,05
H	3,78	3,60
S	12,05	11,92

E. Thiazolringschlüsse.

1. *Anthrachino-1-thiazol.*

1 g Anthrachinon-1-rhodanid wird mit 10 ccm konz. wäßrigem Ammoniak (spez. Gew. 0,9) in einem Bombenrohr 3—4 Stunden auf 130° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres ist kein Druck vorhanden. Das Thiazol hat sich in langen, dunkeln Nadeln abgeschieden, die abfiltriert und zur Entfernung der färbenden Verunreinigung mit kaltem Alkohol ausgewaschen werden. Aus Eisessig schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmelzp. 221°. Auch durch Sublimation des Rohproduktes und darauffolgende Krystallisation aus Eisessig erhält man ein sehr reines Produkt. Die Ausbeute beträgt mindestens 90 Proz. der Theorie. Auch im Autoklaven läßt sich die Reaktion mit dem gleichen Erfolge durchführen.

0,2103 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei 24° u. 744 mm Druck.
0,1038 g „ 0,1002 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_7NSO$	Gef.
N	5,91	6,13
S	13,53	13,26

2. *2-Methylanthrachino-1-thiazol.*

Man erhitzt 1 g 2-Methylanthrachinon-1-rhodanid mit 5 ccm konz. Ammoniak 4 Stunden auf 130°. Auch hier scheidet sich das Methylthiazol direkt in langen Nadeln ab, welche mit kaltem Alkohol digeriert werden, wobei ein grün fluorescierender Farbstoff in Lösung geht. Aus Alkohol blaßgelbe Nadeln vom Schmelzp. 218°.

0,1156 g gaben 0,3036 CO_2 und 0,0412 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_9NSO$	Gef.
C	71,71	71,63
H	3,58	3,96

Digitized by Google

3. *4-Aminoanthrachino-1-thiazol.*

Entsteht durch dreistündiges Erhitzen von 1 g des entsprechenden Amidorhodanides mit 20—30 ccm fast gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr auf 150°. Das abgeschiedene Thiazol wird mit Alkohol ausgewaschen und krystallisiert dann aus Eisessig in hellbraunen Nadeln vom Schmelzp. 251°. Noch reiner erhält man das Thiazol, indem man das Rohprodukt sublimiert und dann unter Zusatz von etwas Tierkohle aus Benzol umkrystallisiert, wobei große goldglänzende Tafeln oder Nadeln erhalten werden.

0,1128 g gaben 11,05 ccm Stickgas bei 17° u. 750 mm Druck.
0,1241 g „ 0,1148 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_8N_2SO$	Gef.
N	11,11	11,16
S	12,71	12,70

4. *4-Monomethylaminoanthrachino-1-thiazol.*

Darstellung wie soeben beschrieben, nur erhitzt man auf 160°. Aus Eisessig metallisch glänzende, grünschillernde, fuchsinähnliche Blättchen vom Schmelzp. 219°.

0,1325 g gaben 12,5 ccm Stickgas bei 20° u. 740 mm Druck.
0,1157 g „ 0,1000 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2SO$	Gef.
N	10,55	10,50
S	12,05	11,87

5. *4-Dimethylaminoanthrachino-1-thiazol.*

1 g des entsprechenden Rhodanides wird mit 25 ccm konz. wäßrigem Ammoniak im Bombenrohr 6 Stunden auf 160° erhitzt. Aus Benzol Krystalle vom Aussehen des Monomethylderivates. Schmelzp. 212°.

0,1423 g gaben 0,3581 CO_2 und 0,0526 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2SO$	Gef.
C	68,57	68,63
H	4,29	4,14

6. *Anthrachino-1,4-dithiazol.*

Man erhitzt 1 g des 1,4-Dirhodanides mit 20 ccm konz. wäßrigem Ammoniak 4—5 Stunden im Bombenrohr

Digitized by Google

auf 160°. Nach dem Sublimieren erhält man aus Eisessig citronengelbe Nadeln vom Schmelzp. 226°.

0,1367 g gaben 13,1 ccm Stickgas bei 20° u. 746 mm Druck.
0,1350 g „ 0,2340 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_6N_2S$	Gef.
N	10,53	10,75
S	24,09	23,78

7. *1-Anthrachinothiazol-4-carbonsäure.*

1 g 1-Rhodananthrachinon-4-carbonsäure wird mit 8 ccm konz. Ammoniak und 16 ccm Wasser 3 Stunden in einem Bombenrohr auf 110—115° erhitzt. Säuert man die filtrierte Lösung an, so scheidet sich die Thiazolcarbonsäure in gelben Nadeln aus. Man reinigt sie durch Lösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Säure. Die so erhaltenen Nadeln schmelzen nicht ganz scharf bei 260°. Ausbeute 90 Proz. d. Th.

0,2374 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 24° und 742 mm Druck.
0,1372 g „ 0,1106 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_7NSO_3$	Gef.
N	4,98	5,04
S	11,41	11,07

Erhitzt man mit Ammoniak auf höhere Temperaturen, wie oben angegeben, so wird Kohlensäure abgespalten und man erhält das Thiazol selbst.

8. *4-Thiotolyl-1-anthrachinothiazol.*

Das Rhodanid (vgl. B. 19) wird mit konz. Ammoniak 3 Stunden im Bombenrohr auf 140° erhitzt. Ausbeute 75 Proz. d. Th. Aus Pyridin gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 210°.

0,1730 g gaben 6,1 ccm Stickgas bei 22° und 740 mm Druck.
0,1736 g „ 0,2246 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{21}H_{13}NS_2O$	Gef.
N	3,90	3,87
S	17,85	17,77

9. *5-Amino-1-anthrachinothiazol.*

a) aus dem Rhodanid. 1 g 5-Amino-1-rhodananthrachinon wird mit 10 ccm konz. wäßrigem Ammoniak

Digitized by Google

9 Stunden auf 160° erhitzt. Aus Eisessig rotbraune grünschillernde Nadeln vom Schmelzp. 250°.

b) aus 5-Amino-1-anthrachinonsulfosäure. 2,5 g des Kaliumsalzes der Aminosulfosäure werden mit 1,5 g Schwefel, 15 g Schwefelnatrium, 10 ccm Wasser und 5 g 20 prozentigem wäßrigem Ammoniak im Bombenrohr 10 Stunden auf 130° erhitzt. Eigenschaften wie nach a).

c) aus 5-Chlor-1-rhodananthrachinon beim Erhitzen mit konz. Ammoniak im Bombenrohr.

0,0970 g gaben 9,65 ccm Stickgas bei 22° und 734 mm Druck.
0,2247 g „ 0,2034 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_8N_2SO$	Gef.
N	11,11	10,82
S	12,72	12,43

5-Rhodan-1-anthrachinothiazol. Das Diazosulfat scheidet sich auf Zusatz von Eis als gelber krystallinischer Niederschlag ab. Das Rhodanid krystallisiert aus Nitrobenzol in Form goldglänzender Nadeln vom Schmelzp. 276°.

0,1277 g gaben 0,2877 CO_2 und 0,0263 H_2O.
0,1182 g „ 9,95 ccm Stickgas bei 22° und 740 mm Druck.
0,0662 g „ 0,1042 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_6N_2S_2O$	Gef.
C	61,20	61,44
H	2,04	2,30
S	21,80	21,61
N	9,52	9,23

Methyläther des 5-Mercapto-1-anthrachinothiazols. Bei der Aufspaltung des Rhodanides erhält man eine blaustichig rote Mercaptidlösung. Der Methyläther krystallisiert aus Nitrobenzol in Form orangefarbener glänzender Nadeln vom Schmelzp. 245°.

0,1144 g gaben 0,1856 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_9NS_2O$	Gef.
S	22,65	22,28

10. *5-Methylamino-1-anthrachinothiazol.*

Die Darstellung aus dem Rhodanide durch Ammoniak gelang in diesem Falle nicht. Das Thiazol wurde deshalb aus der *5-Methylamino-1-sulfosäure* gewonnen. Letztere

Digitized by Google

wurde durch Erhitzen von 10 g 5-nitro-1-anthrachinonsulfosaurem Kalium mit 3 g Kali und 15 g Methylaminchlorhydrat am Rückflußkühler erhalten. Man wendet hierbei so viel Wasser an, daß alle Reaktive sich in Lösung befinden. Nach 10 stündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet, worauf beim Erkalten die Methylaminosulfosäure sich als Kaliumsalz in violetten Nadeln abscheidet.

0,1740 g gaben 0,3081 CO_2 und 0,0513 H_2O.
0,9933 g verloren 0,0423 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{10}NSO_5K + H_2O$	Gef.
C	48,22	48,28
H	3,3	3,3
H_2O	4,82	4,25

Zur Darstellung des *Thiazols* werden 2,5 g des Kaliumsalzes der Methylaminosulfosäure mit 15 g krystallisiertem Schwefelnatrium, 2 g Schwefelblumen, 5 g 20 prozentigem Ammoniak und 10 g Wasser 8 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Das in dunkeln Nadeln abgeschiedene Rohprodukt krystallisiert aus Eisessig in rotvioletten Nadeln vom Schmelzp. 185°.

0,2098 g gaben 0,1867 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2SO$	Gef.
S	12,05	12,22

11. *5-Dimethylamino-1-anthrachinothiazol.*

Auch hier gelang die Darstellung über das Rhodanid nicht, wohl aber aus der Sulfosäure. Letztere wurde analog der Monomethylaminosulfosäure dargestellt. Die Reaktion verläuft in diesem Falle schneller. Das Kaliumsalz, das in Wasser leicht löslich ist, krystallisiert aus konz. wäßriger Lösung in dunkelvioletten Blättchen, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,1858 g, getrocknet, gaben 0,3326 CO_2 und 0,0511 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{12}NSO_5K$	Gef.
C	49,57	48,81
H	3,64	3,08

Digitized by Google

Das *Thiazol* wurde wie das Monomethylaminoderivat dargestellt: nur darf man in diesem Falle die Temperatur nicht über 115° steigern. Aus Pyridin braunrote Nadeln vom Schmelzp. 152°.

0,0893 g gaben 7,9 ccm Stickgas bei 16° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2SO$	Gef.
N	10,00	9,88

12. *Anthrachino-1,5-dithiazol.*

Durch 6 stündiges Erhitzen von 1 g des 1,5-Dirhodanides mit 15 ccm wäßrigem Ammoniak auf 170 bis 180°. Aus Nitrobenzol nach dem Sublimieren lange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 287°.

0,2232 g gaben 0,5181 CO_2 und 0,0519 H_2O.
0,1710 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.
0,1296 g „ 0,2275 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_6N_2S_2$	Gef.
C	63,11	63,45
H	2,27	2,60
N	10,53	10,47
S	24,09	24,10

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, der Direktion der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. zu Elberfeld und insbesondere meinem verehrten Freunde Hrn. Direktor Dr. Rob. E. Schmidt und seinen Mitarbeitern für die gütige Überlassung der Ausgangsmaterialien, ohne welche die vorliegende Arbeit nicht hätte ausgeführt werden können, auch an dieser Stelle herzlichst zu danken.

Digitized by Google

Über die Konstitution der von den Sulfosäuren des α-Naphthylamins und α-Naphthols sich ableitenden Azofarbstoffe mit negativen Substituenten;

von *L. Gattermann* und *H. Liebermann.*

(Eingelaufen am 10. August 1912.)

Theoretischer Teil.

α-Naphthylamin und α-Naphthol geben mit Diazoverbindungen Paraazofarbstoffe; es entstehen aber, wie Gattermann und Schulze[1]) nachwiesen, bei der Kupplung mit den einfachsten aromatischen Aminen *Ortho*azofarbstoffe, auch bei *freier Parastellung*, wenn zu dieser Stelle eine Sulfogruppe in Ortho- oder Peristellung steht. Über eine Ausnahme von letzterer Regel berichteten Bernthsen und Julius[2]), welche fanden, daß Nitronaphthionsäure diazotiert und mit α-Naphthol-5-sulfosäure gekuppelt einen Paraoxyazofarbstoff liefert im Gegensatze zur diazotierten Naphthionsäure, die ein Orthooxyazoderivat gibt. Diese Beobachtung gab die Veranlassung zur vorliegenden Untersuchung.

Wir ersetzten bei unseren Versuchen die Naphthionsäure durch das einfachste aromatische Amin, das Anilin, in das negative Substituenten — Chloratome, Nitro- und Sulfogruppen — eingeführt wurden; und zwar wandten wir folgende substituierte Aniline an: p-Chloranilin, Dichloranilin ($1:4:2NH_2$), Trichloranilin ($1NH_2:2:4:5$), o-Nitranilin, m-Nitranilin, p-Nitranilin, m-Nitro-p-chloranilin, m-Dinitroanilin, Sulfanilsäure, o-Nitranilin-p-sulfosäure. Diese Amine wurden diazotiert und mit den 3- und 5-Monosulfosäuren des α-Naphthylamins und α-Naphthols

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 50 (1897).

[2]) Chem.-Zeitung **1903**, II, 846.

Digitized by Google

gekuppelt. Aus der Konstitution dieser neuen Farbstoffe war dann zu ersehen, inwieweit die von Gattermann und Schulze nur für die einfachsten Amine bewiesene Regel Gültigkeit hat.

Wenn sich nun auch aus der Konstitution unserer Farbstoffe keine scharfen Gesetzmäßigkeiten ableiten lassen, so zeigt sich doch deutlich, daß im allgemeinen negative Substituenten im diazotierten Amine die Kupplung in Parastellung begünstigen. Bei der Kombination mit 1,5-Naphthylaminsulfosäure bilden sich meist Gemische von Ortho- und Paraazofarbstoff, und zwar von letzterem um so mehr, je mehr und je stärker negative Substituenten das diazotierte Amin enthält. Beispielsweise entsteht mit diazotiertem Dinitranilin ausschließlich Paraamidoazofarbstoff, während mit den drei Mononitranilinen sich Gemische von Ortho- und Paraazofarbstoff bilden. Und von den Mononitranilinen liefert wieder die am wenigsten basische Orthoverbindung die größte Menge Paraazofarbstoff. Während Monochloranilin bloß Orthoamidoazofarbstoff gibt, entsteht aus Dichloranilin ein Gemisch der beiden Isomeren. Etwas abweichend verhält sich die Sulfogruppe: Diazotierte Sulfanilsäure kuppelt mit α-Naphthylamin-5-sulfosäure ausschließlich in Orthostellung, während man doch bei der stark sauren Natur der Sulfogruppe die Bildung von etwa ebensoviel Paraazofarbstoff erwarten sollte, wie bei der Kombination der α-Naphthylamin-5-sulfosäure mit o-Nitranilin. In Verbindung mit einer anderen negativen Gruppe begünstigt aber auch die Sulfogruppe die Kupplung in Parastellung, wie folgendes Beispiel zeigt: α-Naphthylamin-5-sulfosäure gibt mit diazotierter o-Nitranilin-p-sulfosäure ausschließlich Paraazofarbstoff, während sie mit diazotiertem o-Nitranilin neben Para- auch Orthoazofarbstoff liefert.

Bei einem Vergleiche der untersuchten Naphthylaminsulfosäuren mit den entsprechenden Naphtholsulfosäuren zeigt sich, daß letztere eine stärkere Tendenz haben, Farbstoffe der Parareihe zu bilden als erstere;

Digitized by Google

z. B. kuppelt diazotiertes o-Nitranilin mit α-Naphthol-5-sulfosäure in Parastellung, mit α-Naphthylamin-5-sulfosäure in Para- und Orthostellung.

Und ferner zeigt sich bei einem Vergleiche der Naphthylamin- und Naphthol-3-sulfosäure einerseits mit der Naphthylamin- und Naphthol-5-sulfosäure andererseits, daß letztere eine stärkere Neigung zur Bildung von Farbstoffen der Parareihe besitzen als erstere. So kuppelt diazotiertes p-Nitranilin

mit α-Naphthylamin-3-sulfosäure in Orthostellung,
„ α-Naphthylamin-5-sulfosäure in Ortho- und Parastellung,
„ α-Naphthol-3-sulfosäure in Ortho- und Parastellung,
„ α-Naphthol-5-sulfosäure in Parastellung.

Experimenteller Teil.

A. Allgemeines und Methoden.

Die Diazotierung der Amine.

Von den untersuchten Aminen lassen sich nur p-Chloranilin, m- und p-Nitranilin, Sulfanilsäure, sowie o-Nitranilin-p-sulfosäure nach der gewöhnlichen Methode mit Natriumnitrit und Salzsäure diazotieren. Die Diazotierung der anderen Amine, des Dichloranilins, Trichloranilins, o-Nitranilins, m-Nitro-p-chloranilins und Dinitranilins geschah mit nitroser Säure, die wir uns nach einer gütigen Mitteilung des Hrn. Hofrat Prof. Dr. Bernthsen auf folgende Weise bereiteten: Zu (100 ccm =) 180 g reiner konz. Schwefelsäure wurden unter guter Kühlung allmählich 10,6 g Natriumnitrit zugefügt; die Reaktionsflüssigkeit wurde dann noch 3—4 Stunden auf 80° erhitzt. 18 g dieser nitrosen Säure entsprechen 1,00 g Nitrit. Die Diazotierung geschieht, wie am Beispiele des Dinitranilins gezeigt werden soll, folgendermaßen: Zu 18 g der mit Eis gekühlten nitrosen Säure fügt man unter Umrühren rasch 3,0 g (berechnet sind 2,6 g) fein gepulvertes Dinitranilin, das sich in der Säure auflöst und diazotiert wird. Nachdem sich die

Digitized by Google

Flüssigkeit abgekühlt hat, wird ein Tropfen auf Eis gegossen und die saure wäßrige Lösung auf noch etwa vorhandene salpetrige Säure mit Jodkalium-Stärkepapier geprüft. Zeigt diese Reaktion noch salpetrige Säure an, so erhitzt man die Diazolösung noch kurze Zeit auf etwa 60°. Nun gießt man die Diazolösung in dünnem Strahle auf Eisstückchen und filtriert dann die auf etwa 250 ccm verdünnte wäßrig-schwefelsaure Lösung des Dinitrodiazobenzolsulfats von unverändertem Dinitranilin ab.

Die Darstellung der Farbstoffe

geschah ganz analog den ausführlichen Angaben, die Gattermann und Schulze in ihrer Arbeit gemacht haben.[1]) Die Kupplung der Diazoverbindungen mit den Naphthylaminsulfosäuren geschah in essigsaurer, die mit den Naphtholsulfosäuren in ätznatron-alkalischer Lösung. Die Farbstoffe aus den Naphthylaminsulfosäuren fallen bei der Kupplung aus oder werden eventuell mit Natriumacetat ausgesalzen, die aus den Naphtholsulfosäuren werden nach vollzogener Kupplung durch Ansäuren mit Salzsäure unter eventuellem Zusatz von Natriumacetat abgeschieden. Bei der Kombination mit Aminen, die mit nitroser Säure diazotiert sind, muß natürlich eine ausreichende Menge Natriumacetat bzw. Ätznatron zur Abstumpfung der Schwefelsäure in der Lösung der Naphthylaminsulfosäuren bzw. Naphtholsulfosäuren vorhanden sein. Wir führen zwei Beispiele für die Darstellung solcher Farbstoffe an:

Farbstoff aus α-Naphthylamin-3-sulfosäure und o-Nitrodiazobenzol: Zu einer Lösung von 4,4 g technischem α-naphthylamin-3-sulfosauren Natrium (entspr. 1 g Nitrit) und 60 g Natriumacetat in 200 ccm Wasser läßt man unter Kühlung und Rühren die auf etwa 250 ccm verdünnte Diazolösung fließen, die aus 2,0 g o-Nitranilin und 18 g nitroser Säure bereitet ist. Der Farbstoff fällt als voluminöser violettroter Niederschlag aus.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 50 ff. (1897).

Digitized by Google

Farbstoff aus α-Naphthol-5-sulfosäure und m-Nitro-p-chlordiazobenzol: Zu einer Lösung von 3,9 g technischer α-Naphthol-5-sulfosäure (entspr. 1,00 g Nitrit) und 18 g Ätznatron in 200 ccm Wasser läßt man unter Kühlung und Rühren die auf etwa 250 ccm verdünnte Diazolösung fließen, die aus 2,6 g m-Nitro-p-chloranilin und 18 g nitroser Säure dargestellt wird. Dann fügt man zur Flüssigkeit bis zur sauren Reaktion verdünnte Salzsäure, wodurch der Farbstoff gefällt wird.

Betreffs der Farben unserer Farbstoffe ist zu bemerken, daß die alkalischen Lösungen der Farbstoffe aus den Naphthylaminsulfosäuren orangerot bis carmin, die aus den Naphtholsulfosäuren rot bis violettrot sind, mit Ausnahme der Dinitroanilinfarbstoffe: die Kombinationen der Naphthylaminsulfosäuren wie auch der Naphtholsulfosäuren mit Dinitrodiazobenzol lösen sich mit kornblumenblauer Farbe in Alkali.

Methoden zur Konstitutionsbestimmung.

Zur Konstitutionsbestimmung wurden die rohen, nach gründlichem Auswaschen mit Wasser auf Ton getrockneten Farbstoffe benutzt. Die Umkrystallisation unterließen wir nicht nur wegen der Schwerlöslichkeit vieler der untersuchten Farbstoffe, sondern auch besonders deshalb, weil bei eventueller Bildung mehrerer Isomeren das eine oder andere gelöst bleiben konnte.

Die Farbstoffe wurden auf dem Wasserbade mit einer genügenden Menge salzsaurer Zinnchlorürlösung (dargestellt durch Auflösen von 100 g Zinnchlorür in 200 ccm konz. Salzsäure) bis zur Entfärbung erwärmt; bei dieser Reaktion wird bekanntlich die doppelte Bindung zwischen den beiden Stickstoffatomen gesprengt: an der Stelle, an der die Kupplung stattgefunden hat, erhalten die Naphthylamin- bzw. Naphtholsulfosäuren eine Amidogruppe und es entstehen die in verdünnten Säuren so gut wie unlöslichen Naphthylendiaminsulfosäuren bzw. Amidonaphtholsulfosäuren, die nach dem Verdünnen der Reak-

Digitized by Google

tionsflüssigkeit mit Wasser abfiltriert werden; die Amine bleiben als Chlorhydrate in Lösung oder wenn dies nicht der Fall ist, wie z. B. beim Trichloranilin, so können sie von den Naphthylendiamin- bzw. Amidonaphtholsulfosäuren durch Äther, in dem sie im Gegensatze zu letzteren löslich sind, getrennt werden. Die aus den Kombinationen mit Diazobenzol-p-sulfosäure bzw. o-Nitrodiazobenzol-p-sulfosäure bei dieser Reduktion entstehende Sulfanilsäure bzw. o-Phenylendiaminsulfosäure läßt sich auf Grund ihrer Wasserlöslichkeit leicht von dem anderen Sprengstück trennen.

Zur Bestimmung der Stellung der Amidogruppen in den Naphthylendiaminsulfosäuren wurde die Sulfogruppe durch Reduktion mit Natriumamalgam und schwefliger Säure durch Wasserstoff ersetzt. Die entstandenen Naphthylendiamine wurden dann isoliert und charakterisiert. Die Abspaltung einer β-Sulfogruppe verläuft nach dieser Reaktion allerdings schwierig und unvollständig. Einen Fingerzeig, ob in den Naphthylendiaminsulfosäuren Orthonaphthylendiaminsulfosäuren enthalten sind, geben folgende zwei sehr charakteristische Reaktionen:

Die Orthonaphthylendiaminsulfosäuren geben

1. in wäßriger Lösung mit Eisenchloridlösung intensive Grünfärbung.[1])

2. in schwach mit Essigsäure angesäuerter Natriumacetatlösung mit Phenanthrenchinonbisulfit dicke, gelbliche Niederschläge von naphthophenanthrazinsulfosaurem Natrium[1]):

$$C_{10}H_9N_2SO_2Na + C_{14}H_8O_2 = C_{24}H_{13}N_2SO_3Na + 2H_2O.$$

Auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der Ortho- und Paranaphthylendiaminsulfosäuren gelang es uns schließlich, in einem Gemisch die beiden Isomeren voneinander zu trennen, wodurch wir also rückschließend in einem Gemenge von Ortho- und Paraamidoazofarbstoff die Mengen beider quantitativ bestimmen konnten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3468 ff. (1888).

Digitized by Google

Zum Stellungsnachweis der Amidogruppe in den Amidonaphtholsulfosäuren kam von bekannten Methoden allein die Ersetzung der Sulfogruppe durch Wasserstoff mit Natriumamalgam und schwefliger Säure und Charakterisierung des entstandenen Amidonaphthols in Betracht. Diese Methode gibt aber bei β-Sulfosäuren keine guten Ausbeuten, andererseits zeigen die Amidonaphtholsulfosäuren im Gegensatze zu den entsprechenden Naphthylendiaminsulfosäuren keine charakteristischen Reaktionen, die als Fingerzeige dienen könnten; deshalb suchten wir für die Abspaltung der Sulfogruppe aus Amidonaphthol-3-sulfosäuren nach einem anderen Verfahren. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde dies durch Erhitzen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in der Bombe bei 110° erreicht: aus 2,1-Amidonaphthol-3-sulfosäure entsteht hierbei 2,1-Amidonaphthol, indem die Sulfogruppe abgespalten und zu Schwefelwasserstoff reduziert wird.

B. Spezieller Teil.

I. *Konstitution der Farbstoffe aus α-Naphthylamin-5-sulfosäure.*

Die rohen Naphthylendiamin-5-sulfosäuren, die aus den Kombinationen der α-Naphthylamin-5-sulfosäure mit Monochlor-, Dichlor-, Trichlor-, o-Nitro-, m-Nitro-, p-Nitro-, m-Nitro-p-chlor-anilin und Sulfanilsäure bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung gewonnen waren, gaben mit Eisenchloridlösung Grünfärbung, mit Phenanthrenchinonbisulfitlösung beim Erwärmen ihrer schwach essigsauren Lösungen in Natriumacetat dicke, gelbe Fällungen. Wir wollen diese Säuren Säuren A nennen. Die Naphthylendiamin-5-sulfosäuren, die aus den m-Dinitranilin- und o-Nitranilin-p-sulfosäurefarbstoffen entstanden waren — Säuren B —, gaben dagegen mit Eisenchloridlösung keine Farbenreaktion und beim Erwärmen ihrer Lösungen in Natriumacetat mit Essigsäure und Phenanthrenchinonbisulfit keine Niederschläge von Kondensationsprodukten,

Digitized by Google

sondern die Säuren selbst fielen in metallisch glänzenden Krystallen aus.

Nach diesen Vorproben war anzunehmen, daß die Säuren A ganz oder wenigstens teilweise aus Orthonaphthylendiamin-5-sulfosäure bestehen. Die Säuren B konnten, da sie keine für die Orthosäure charakteristische Reaktion zeigten, nur Paranaphthylendiamin-5-sulfosäure sein. Die Reduktion mit Natriumamalgam und schwefliger Säure gab darüber Aufschluß. Hierbei lieferten nun die Säuren B, wie zu erwarten war, ausschließlich 1,4-Naphthylendiamin, das nach einmaliger Umkrystallisation aus Wasser bei 120° schmolz und bei der Oxydation seiner salzsauren Lösung mit Eisenchlorid α-Naphthochinon gab. Aus den Säuren A entstanden dagegen sowohl 1,2- wie 1,4-Naphthylendiamin, die durch ihre charakteristischen Reaktionen — Grünfärbung mit Eisenchlorid, Kondensation mit Phenanthrenchinon, bzw. Oxydation zu Naphthochinon — nachgewiesen wurden. Bloß die Naphthylendiamin-5-sulfosäuren, die aus dem Chloranilin- und Sulfanilsäurefarbstoff entstanden waren, lieferten ausschließlich 1,2-Naphthylendiamin vom Schmelzpunkt 95°.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, daß die aus dem Chloranilin- und Sulfanilsäurefarbstoff erhaltene Naphthylendiamin-5-sulfosäure 1,2-Naphthylendiamin-5-sulfosäure ist. Die übrigen Säuren A sind Gemenge von 1,2- und 1,4-Naphthylendiamin-5-sulfosäure, während die Säuren B bloß 1,4-Naphthylendiamin-5-sulfosäure enthalten.

o-Naphthylendiamin-5-sulfosäure (aus der Monochloranilin-Kombination dargestellt; durch Fällen ihrer Lösung in Natriumsulfit bei Siedehitze mit konz. Salzsäure umkrystallisiert), hellbraune, glänzende Blättchen.

0,2358 g gaben 25,4 ccm Stickgas bei 23° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2SO_3$	Gef.
N	11,76	11,80

p-Naphthylendiamin-5-sulfosäure (aus der Dinitranilin-Kombination dargestellt; durch Fällen ihrer Lösung in

Digitized by Google

Natriumsulfit bei Siedehitze mit konz. Salzsäure umkrystallisiert), stahlblaue, metallglänzende Blättchen.

0,2063 g gaben 21,5 ccm Stickgas bei 21° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2SO_3$	Gef.
N	11,76	11,59

Wir versuchten nun in den Gemischen von 1,2- und 1,4-Naphthylendiamin-5-sulfosäure die beiden Isomeren quantitativ zu bestimmen. Dies gelang uns auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in einer wäßrigen Lösung neutralen Natriumsulfits: Die 1,2-Naphthylendiamin-5-sulfosäure löst sich schon in der Kälte in Natriumsulfitlösung und fällt beim Ansäuern mit Salzsäure fast quantitativ aus. Die 1,4-Naphthylendiamin-5-sulfosäure löst sich in Natriumsulfitlösung wesentlich erst bei Siedehitze und fällt aus der noch heißen Lösung fast quantitativ, beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen als freie Säure aus. Daß in dieser Substanz nicht etwa ein Natriumsalz vorliegt, erhellt aus folgendem:

0,3514 g hinterließen mit Schwefelsäure abgeraucht einen Rückstand von 0,0012 g.

Daß diese Blättchen, die keine für Orthonaphthylendiaminsulfosäure charakteristische Reaktion geben, wirklich reine p-Naphthylendiamin-5-sulfosäure sind, zeigten die Analyse und der Reduktionsversuch mit Natriumamalgam.

0,2438 g gaben 25,8 ccm Stickgas bei 24° und 746 mm Druck.
0,2368 g gaben 0,2345 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_3S$	Gef.
N	11,76	11,59
S	13,44	13,60

0,4 g dieser Naphthylendiamin-5-sulfosäure wurden in einer Lösung von 0,5 g Natriumsulfit in etwa 40 ccm Wasser auf dem Wasserbade unter Durchleiten von schwefliger Säure mit 80 g 4 prozentigem Natriumamalgam reduziert. (Reduktionsdauer etwa $^1/_2$ Stunde.) Die abgekühlte, mit Soda alkalisch gemachte Flüssigkeit wurde ausgeäthert. Beim Eindunsten des Äthers im Vakuum-

Digitized by Google

exsiccator hinterblieb ein Naphthylendiamin, das in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid Naphthochinon gab und nach einmaligem Umkrystallisieren bei 120° schmolz.

0,0548 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 25° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$	Gef.
N	17,72	17,93

Das auf dieses verschiedene Verhalten der isomeren Naphthylendiamin-5-sulfosäuren gegen Natriumsulfitlösung sich gründende Trennungsverfahren, das bei sämtlichen Säuren A durchgeführt wurde, wird am besten an einem Beispiele klar:

2,7 g rohe Naphthylendiamin-5-sulfosäure (durch Reduktion des o-Nitranilinfarbstoffes gewonnen) wurden mit 400 ccm Wasser, in denen 4 g Natriumsulfit gelöst waren, gekocht und siedend heiß filtriert. Die aus dem gelben Filtrate ausgefallenen goldglänzenden Blättchen von 1,4-Naphthylendiamin-5-sulfosäure wurden nach dem Erkalten abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet; ihre Menge betrug 1,38 g. Das auf 100 ccm konzentrierte Filtrat von der 1,4-Naphthylendiamin-5-sulfosäure ward bei Siedehitze mit 4 ccm konz. Salzsäure versetzt. Beim Abkühlen fiel die 1,2-Naphthylendiamin-5-sulfosäure in glänzenden Blättchen aus, die abfiltriert und bei 120° getrocknet 0,42 g wogen.

Aus 2,7 g roher Säure wurden also gewonnen 0,42 g Orthoverbindung und 1,38 g Paraverbindung. Setzen wir die Summe der beiden Komponenten = 100, so ergibt sich für 1,2-Naphthylendiamin-5-sulfosäure 23 Tle., für 1,4-Naphthylendiamin-5-sulfosäure 77 Tle.[1]).

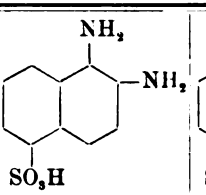
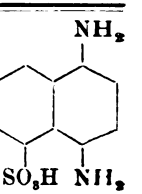
---

[1]) Man darf ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, so rechnen. Wir hatten uns vorher überzeugt, daß, wenn man in einem Gemisch reiner, krystallisierter Ortho- und Paranaphthylendiamin-5-sulfosäure die Trennung nach dieser Methode vornimmt, fast gleiche Mengen beider Isomeren in Lösung bleiben:

Aus einem Gemisch von 0,75 g kryst. Ortho- und 0.75 g kryst. Paranaphthylendiamin-5-sulfosäure wurden nach dieser Methode erhalten: 0,63 g Ortho- und 0,65 g Paraverbindung.

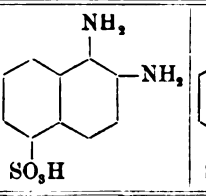
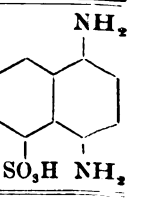
Digitized by Google

Nach diesem Verfahren wurden die Resultate bei sämtlichen Trennungen der isomeren Säuren berechnet. So kommt man unter Einziehung der Säuren B zu folgender Reihe:

α-Naphthylamin-5-sulfosäure kombiniert mit		
Sulfanilsäure gab bei der Reduktion mit Zinnchlorür	100	—
Chloranilin	100	—
Dichloranilin	67	33
m-Nitranilin	60	40
p-Nitranilin	57	43
Trichloranilin	50	50
m-Nitro-p-chloranilin	41	59
o-Nitranilin	23	77
m-Dinitranilin	—	100
o-Nitranilin-p-sulfosäure	—	100

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß sich um so mehr Paraazofarbstoff bildet, je negativer der Charakter des Amins ist; eine Ausnahme macht die Sulfogruppe.

Als zur Kontrolle einige von diesen Farbstoffen neu dargestellt und deren Konstitution bestimmt wurde, erhielten wir etwas abweichende Resultate — wohl infolge von Temperaturunterschieden bei der Kupplung. Die aus der ersten Tabelle abgeleitete Regel folgt aber auch aus dieser zweiten Reihe:

α-Naphthylamin-5-sulfosäure kombiniert mit		
p-Chloranilin gab bei der Reduktion mit Zinnchlorür	100	—
m-Nitranilin	79	21
p-Nitranilin	67	33
o-Nitranilin	17	83
m-Dinitranilin	—	100

Digitized by Google

Um zu sehen, ob Gegenwart von viel Säure bei der Kupplung von Einfluß auf Bildung von Ortho- oder Paraazofarbstoff ist, haben wir dann noch m-Nitranilin und p-Nitranilin mit nitroser Säure diazotiert und mit α-Napthylamin-5-sulfosäure kombiniert. Hierbei erhielten wir ausschließlich Orthoazofarbstoff. Gegenwart von viel Säure scheint also, wenn nicht genügend viel und starke negative Gruppen im diazotierten Amine vorhanden sind, die Bildung des Paraazofarbstoffs zu verhindern.

II. *Konstitution der Farbstoffe aus α-Naphthylamin-3-sulfosäure.*

Die rohen Naphthylendiamin-3-sulfosäuren zeigten sämtlich die für 1,2-Naphthylendiaminsulfosäuren charakteristischen Reaktionen. Sie wurden umkrystallisiert durch Lösen in Natriumsulfitlösung — beim Abkühlen fielen aus keiner Lösung Krystalle aus — und Ansäuern der heißen Lösung mit konz. Salzsäure. Aus den umkrystallisierten Säuren wurde dann mit Natriumamalgam und schwefliger Säure die Sulfogruppe eliminiert. Die nach bekannter Weise isolierten, in geringer Menge gebildeten Naphthylendiamine gaben fast alle nur die für das 1,2-Naphthylendiamin charakteristischen Reaktionen. Nur aus den Naphthylendiaminsulfosäuren, die aus der Dinitranilin- und Nitranilinsulfosäure-Kombination entstanden waren, erhielten wir neben 1,2-Naphthylendiamin auch 1,4-Naphthylendiamin, nachgewiesen durch Oxydation zu Naphthochinon. Diese beiden Säuren enthielten also neben der Ortho- auch die Paranaphthylendiamin-3-sulfosäure. Eine ungefähre Trennung der beiden Isomeren gelang auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in heißem Wasser. Ein Beispiel illustriere die Trennung: 1,8 g krystallisierte Naphthylendiamin-3-sulfosäure (durch Reduktion der Nitranilinsulfosäure-Kombination erhalten) wurden mit 80 ccm Wasser gekocht, filtriert und mit 20 ccm siedenden Wassers nachgewaschen. Der auf dem

Digitized by Google

Filter verbleibende Rückstand gab mit Eisenchloridlösung keine Grünfärbung, mit Natriumamalgam Paranaphthylendiamin; er betrug bei 120° getrocknet 1,0 g. Aus dem erkalteten Filtrat fiel die bekannte *1,2-Naphthylendiamin-3-sulfosäure* in einer Menge von 0,5 g aus.

0,1805 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2SO_3$	Gef.
N	11,76	11,50

1,4-Naphthylendiamin-3-sulfosäure krystallisiert in meist etwas rötlichen Nadeln; ihre gelbe Lösung in Natriumacetat fluoresciert stärker grün als die der entsprechenden 1,2-Säure. Auf Zusatz von wenig Essigsäure zu diesen Lösungen fällt die 1,4-Naphthylendiamin-3-sulfosäure im Gegensatz zur 1,2-Naphthylendiamin-3-sulfosäure aus; analog verhalten sich die beiden (entsprechenden) isomeren Naphthylendiamin-5-sulfosäuren gegen verdünnte Essigsäure.

0,1223 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 23° und 748 mm Druck.
0,2116 g „ 0,2092 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2SO_3$	Gef.
N	11,76	11,54
S	13,44	13,58

Aus 1,2 g krystallisierter Naphthylendiamin-3-sulfosäure, die durch Reduktion des Dinitranilinfarbstoffes erhalten war, konnten isoliert werden: 0,6 g Ortho- und 0,4 g Paraverbindung.

Ein Trinitranilin würde vermutlich mit α-Naphthylamin-3-sulfosäure nur oder fast nur in Parastellung kuppeln; aber bei dem einzigen, uns zur Verfügung stehenden Trinitranilin, dem Pikramid, gelang, vielleicht wegen sterischer Hinderung, die Diazotierung nicht.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen folgt wiederum, daß die Bildung von Paraazofarbstoff von dem negativen Charakter des diazotierten Amins abhängt. Doch ist bei der α-Naphthylamin-3-sulfosäure die Tendenz zur Bildung von Paraazofarbstoff geringer als bei der α-Naphthylamin-5-sulfosäure. Mit ersterer kuppeln bloß diejenigen

Digitized by Google

Amine neben Ortho- auch in Parastellung, die mit letzterer ausschließlich in Parastellung kuppeln.

III. *Konstitution der Farbstoffe aus α-Naphthol-5-sulfosäure.*

Die aus der α-Naphthol-5-sulfosäure mit diazotiertem Chlor-, Dichlor-, Trichlor-, o-Nitro-, m-Nitro-, p-Nitro-, Nitrochlor-, Dinitroanilin und Diazobenzol-p-sulfosäure dargestellten Farbstoffe wurden mit Zinnchlorür und Salzsäure in Amidonaphtholsulfosäuren übergeführt; letztere wurden durch Lösen in Natriumsulfitlösung und Ansäuern der filtrierten, heißen Lösung mit konz. Salzsäure nach dem Erkalten in Form breiter Nadeln erhalten. Bei der Eliminierung der Sulfogruppe mit Natriumamalgam und schwefliger Säure lieferte die Amidonaphthol-5-sulfosäure, die aus der Chloranilin-Kombination entstanden war, 2,1- neben wenig 1,4-Amidonaphthol: die salzsaure Lösung des isolierten Amidonaphthols färbte sich beim Übersättigen mit Ammoniak grün, um dann blaue, metallisch glänzende Häute von Naphthochinonimid abzuscheiden — die für das 2,1-Amidonaphthol charakteristische Reaktion — und außerdem gab sie die für das 1,4-Amidonaphthol charakteristische Reaktion, nämlich beim Kochen mit Eisenchlorid α-Naphthochinon, das zu weiterer Charakterisierung in Benzolazonaphthol übergeführt wurde.[1]) Als wir zur Kontrolle den Chloranilinfarbstoff nochmals darstellten und mit Natriumamalgam reduzierten, erhielten wir nur 2,1-Amidonaphthol; wahrscheinlich spielen hier bei der Bildung der beiden Isomeren auch geringe Differenzen in der Temperatur und vielleicht auch Konzentration bei der Kupplung eine Rolle.

Die aus der Sulfanilsäure-Kombination dargestellte Amidonaphtholsulfosäure lieferte mit Natriumamalgam behandelt ausschließlich 2,1-Amidonaphthol, während die aus den übrigen Farbstoffen erhaltenen Amidonaphtholsulfosäuren damit nur 1,4-Amidonaphthol gaben.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 3026 (1884).

Digitized by Google

4-Amido-1-naphthol-5-sulfosäure (aus dem o-Nitroanilinfarbstoff):

0,2513 g gaben 13,4 ccm Stickgas bei 23° und 743 mm Druck.
0,1481 g „ 0,1424 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{10}H_9NSO_4$	Gef.
N	5,86	5,87
S	13,39	13,21

Mit α-Naphthol-5-sulfosäure kuppeln also, mit Ausnahme von Chloranilin und Sulfanilsäure, die untersuchten Amine ausschließlich in Parastellung.

IV. *Konstitution der Farbstoffe aus α-Naphthol-3-sulfosäure.*

Bei der Reduktion der Farbstoffe aus α-Naphthol-3-sulfosäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung blieben bloß die Amidonaphthol-3-sulfosäuren in guter Ausbeute zurück, die sich, wie nach Elimination der Sulfogruppe hervorging, von 2,1-Amidonaphthol ableiteten, oder wenigstens neben 4,1- auch 2,1-Amidonaphthol-3-sulfosäure enthielten. Die Umkrystallisation der Amidonaphthol-3-sulfosäuren geschah analog, wie es bei den Amidonaphthol-5-sulfosäuren beschrieben ist, welch letzteren sie in ihrer Krystallform ganz ähnlich sind. Für die Abspaltung der Sulfogruppe suchten wir hier nach einer neuen Methode, da bei den geringen Ausbeuten die die Elimination einer Sulfogruppe mit Natriumamalgam liefert, und den dabei eintretenden Nebenreaktionen in einem Gemisch von wenig der einen neben viel der anderen isomeren Amidonaphthol-3-sulfosäure das eine Isomere leicht der Beobachtung entgehen kann.

Von den vielen versuchten Methoden gab nur die schon im allgemeinen Teil erwähnte: Erhitzen mit Zinnchlorür und Salzsäure in der Bombe bei 110°, ein Resultat. Wir wollen diese Methode für 2,1-Amidonaphthol-3-sulfosäure beschreiben:

0,5 g reine krystallisierte Amidonaphthol-3-sulfosäure (aus der Anilin-Kombination erhalten) werden mit 4 g Zinnchlorür und 8 ccm konzentrierter wäßriger Salzsäure 4 Stunden im Bombenrohre auf 106—112° erhitzt.

Digitized by Google

Beim Öffnen des Rohres entweicht Schwefelwasserstoff. In der klaren, stark nach Schwefelwasserstoff riechenden Reaktionsflüssigkeit hatten sich krystalline Krusten salzsauren 2,1-Amidonaphthols abgeschieden, die beim Verdünnen mit Wasser — der Schwefelwasserstoff war vorher fortgekocht worden — in Lösung gingen. Zur Isolierung des Amidonaphthols wurde nun aus der auf etwa 300 ccm verdünnten Flüssigkeit das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat vom Schwefelzinn etwas konzentriert; das Filtrat wurde, nachdem die Salzsäure mit Natriumsulfit abgestumpft war, ausgeäthert; beim Abdunsten des Äthers im Vakuum hinterbleibt 2,1-Amidonaphthol: bei Gegenwart von Luft liefert es mit Ammoniak die charakteristischen blauen Häute von *Naphthochinonimid.* Zur Analyse wurde es durch Lösen in Alkohol und Abdunsten desselben gereinigt.

0,0875 g gaben 7,0 ccm Stickgas bei 28° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_6 \lessdot^{O}_{NH}$	Gef.
N	8,9	8,5

Als die Amidonaphthol-3-sulfosäure, die aus der Dinitranilinkombination entstanden war — dieselbe hatte bei der Reduktion mit Natriumamalgam und schwefliger Säure ein Amidonaphthol gegeben, das nur die für das 1,4-Amidonaphthol charakteristische Naphthochinonreaktion zeigte — mit Zinnchlorür und Salzsäure im Rohr erhitzt wurde, entstand statt des erwarteten 1,4-Amidonaphthols zum größten Teile α-Naphthol. Allerdings war auch etwas 1,4-Amidonaphthol gebildet: denn als nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff aus der verdünnten Reaktionsflüssigkeit ein Teil des Filtrates mit Eisenchlorid gekocht wurde, ließ sich etwas Naphthochinon (übergeführt in Benzolazonaphthol) isolieren. In der 4,1-Amidonaphthol-3-sulfosäure wird also bei dieser Reaktion nicht nur die Sulfogruppe, sondern auch die Amidogruppe zum größten Teile durch Wasserstoff ersetzt. (Bisweilen erhielten wir auch infolge der Reduktion der Hydroxylgruppe Spuren von Naphthalin.)

Digitized by Google

Die untersuchten Amidonaphthol-3-sulfosäuren, bei denen die Sulfogruppe sowohl nach dem Natriumamalgam-Verfahren, wie nach der Zinnchlorür-Methode abgespalten war, haben die folgenden Konstitutionen:

Die Amidonaphthol-3-sulfosäure, erhalten aus der Chloranilin-Kombination, ist 2,1-Amidonaphthol-3-sulfosäure. Die Amidonaphthol-3-sulfosäuren, erhalten aus den m-Nitranilin- und p-Nitranilin-Kombinationen, sind Gemische von 2,1- und 4,1-Amidonaphthol-3-sulfosäure. Die aus den Trichloranilin-, o-Nitranilin- und Dinitranilin-Kombinationen sind 4,1-Amidonaphthol-3-sulfosäure.

Analysen der 4,1-Amidonaphthol-3-sulfosäure (von verschiedenen Darstellungsweisen):

0,2128 g gaben 10,8 ccm Stickgas bei 21° und 742 mm Druck.
0,1622 g „ 8,5 ccm „ „ 22° „ 746 mm „
0,1670 g „ 0,1597 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{10}H_9NSO_4$	Gef.	
N	5,86	5,61	5,79
S	13,39	13,13	

Die Resultate zeigen, daß in Übereinstimmung mit den im allgemeinen Teile aufgestellten Regeln die α-Naphthol-3-sulfosäure eine geringere Neigung zur Bildung von Paraazofarbstoffen besitzt als die α-Naphthol-5-sulfosäure, aber andererseits eine größere als die α-Naphthylamin-3-sulfosäure.

Zum Schlusse möchten wir nicht verfehlen, der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a. Rh. für die Liebenswürdigkeit, mit der sie uns die meisten bei dieser Arbeit benutzten Präparate zur Verfügung stellte, unseren besten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Synthesen aromatischer Aldehyde;

von *Ludwig Gattermann.*

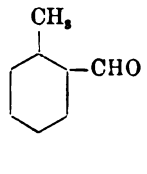
[Dritte Abhandlung.]

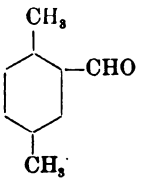
(Eingelaufen am 10. August 1912.)

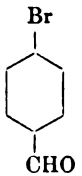
Die im nachfolgenden beschriebenen Aldehydsynthesen unterscheiden sich von den in den beiden ersten Abhandlungen[1]) behandelten dadurch, daß nicht ein Wasserstoff- sondern ein Halogenatom über die Magnesiumverbindung durch die Aldehydgruppe ersetzt wird. Sie ergänzen die Kohlenoxyd- und Blausäuremethode in verschiedenen Richtungen. So gelingt es z. B., aus Monobrom-p-xylol, sowie aus den beiden isomeren Monobromnaphthalinen den p-Xylylaldehyd sowie die beiden Naphthaldehyde zu gewinnen, was nach der Kohlenoxydmethode nicht möglich ist. Das gleiche gilt vom Aldehyd des Thiophens. Man kann fernerhin über die Organomagnesiumverbindungen isomere Aldehyde gewinnen, die nach den beiden ersten Methoden nicht erhältlich sind. Während z. B. nach der Kohlenoxydmethode aus Toluol nur p-Tolylaldehyd entsteht, kann man aus o- und m-Bromtoluol die entsprechenden isomeren Aldehyde erhalten. Aus Phenetol und Blausäure wird nur p-Äthoxybenzaldehyd gewonnen; geht man vom o-Bromphenetol aus, so resultiert der isomere Äthylsalicylaldehyd. Läßt man auf Dibromide Magnesium einwirken, so tritt nur eines der Bromatome in Reaktion, und es ist somit auch die Darstellung von Monobromaldehyden möglich. Während schließlich Thiophenoläther der Blausäurereaktion nicht zugänglich sind, reagieren halogensubstituierte Thiophenoläther mit Magnesium, so daß auch Thiophenolätheraldehyde erhältlich sind. Über die Organomagnesiumverbindungen wurden noch die folgenden Aldehyde dargestellt:

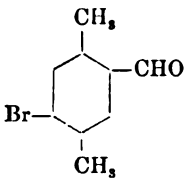
[1]) Diese Annalen **347**, 347 (1906) und **357**, 313 (1907).

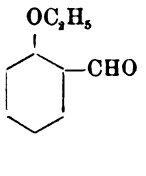
Digitized by Google

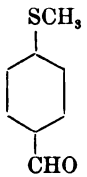

o-Tolylaldehyd

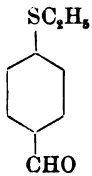

p-Xylylaldehyd

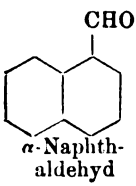

p-Brombenzaldehyd

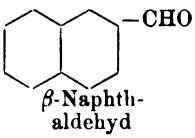

p-Brom-p-Xylylaldehyd


Äthylsalicylaldehyd


Thioanisaldehyd


Thiophenetyl-p-aldehyd


α-Naphthaldehyd


β-Naphthaldehyd

$C_4H_3S.CHO$ Thiophenaldehyd

$C_4H_2BrS.CHO$ Bromthiophenaldehyd

Die Ausbeute an Aldehyden nach diesen Methoden ist schlechter als bei den beiden ersten. In manchen Fällen erreicht sie kaum 10 Proz. der Theorie, während in anderen, besonders bei Anwendung von Äthoxymethylenanilin, bis zu 60 Proz. reiner Aldehyd gewonnen wird. — Bezüglich der mit den dargestellten Aldehyden ausgeführten Reaktionen sei besonders hervorgehoben, daß der Aldehyd des p-Xylols bei der Nitrierung trotz freier m-Stellung ausschließlich einen *o-Nitroaldehyd* lieferte, was sich aus der glatten Überführung in Tetramethylindigo ergab.

Ausführung der Reaktion.

1. *Mit Ameisensäureester.*

Nachdem man sich unter den bekannten Kautelen (absolut reine und trockne Materialien) aus dem Halogenderivat und Magnesium die Organomagnesiumverbindung dargestellt hat, läßt man diese unter guter Kühlung all-

Digitized by Google

mählich zu einer Mischung von reinstem Ameisensäureäthylester und Äther tropfen. Nach beendigter Reaktion säuert man unter Kühlung mit Salzsäure an, destilliert den Äther und überschüssigen Ester auf dem Wasserbade ab und treibt schließlich den rohen Aldehyd mit Wasserdampf über. Die weitere Reinigung mit Bisulfit erfolgt, wie in den beiden ersten Abhandlungen mehrfach beschrieben. Was die Kühlung anbelangt, so wurde diese in manchen Fällen mit fester Kohlensäure und Äther ausgeführt, wobei wesentlich bessere Ausbeuten erhalten wurden, als wenn weniger intensiv gekühlt wurde. In anderen Fällen genügte Kühlung durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz.

2. *Mit Äthoxymethylenanilin.*

Das Äthoxymethylenanilin wurde nach den Angaben von Comstock und Kleeberg[1]) dargestellt, indem das Silbersalz des Formanilides mit Jodäthyl umgesetzt wurde. Beim Trocknen des Silbersalzes wurde derart verfahren, daß das rohe Salz, nachdem es mit Wasser ausgewaschen und auf einem Tonteller vorgetrocknet war, in einer geräumigen Schale mit leicht siedendem Ligroin übergossen wurde, wobei das noch anhaftende Wasser sich in großen Tropfen abscheidet, die durch Abgießen oder mit Filtrierpapier entfernt werden können, eine Operation, die so oft wiederholt wird, als noch Wassertropfen bemerkbar sind. Preßt man das so schon sehr trockne Salz nochmals auf einem Tonteller ab und läßt es über Nacht im Vakuumexsiccator stehen, so kann es mit Jodäthyl umgesetzt werden. Das nach dem Verdampfen des Äthers erhaltene Rohprodukt, das goldgelb gefärbt ist, kann ohne Destillation zur Synthese verwendet werden. Bei vorstehender Darstellung ist darauf zu achten, daß das Silbersalz möglichst vor Licht geschützt wird.

---

[1]) Am. chem. Journ. 12, 497 (1890).

Digitized by Google

Die Synthese wurde in der Weise ausgeführt, daß die ätherische Lösung der Organomagnesiumverbindung auf einem Wasserbade bis zum Sieden des Äthers erhitzt wurde, worauf man aus einem Tropftrichter eine ebenfalls ätherische Lösung des Äthoxymethylenanilins langsam hinzutropfen ließ. Die primären Reaktionsprodukte scheiden sich dabei in mehr oder weniger gefärbten Massen auf dem Boden des Gefäßes ab. Man säuert dann das ganze Reaktionsgemisch unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure an, dampft den Äther ab und verfährt weiterhin zur Gewinnung des reinen Aldehydes wie schon oft beschrieben.

o-*Tolylaldehyd.*

Dieser Aldehyd kann sowohl mit Ameisensäureester wie mit Äthoxymethylenanilin in einer Ausbeute von rund 50 Proz. der Theorie erhalten werden.

Im ersteren Falle verfährt man in folgender Weise: 17,1 g o-Bromtoluol, in 40 g Äther gelöst, werden mit 2,4 g Magnesiumspänen so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Magnesium gelöst ist. Die so erhaltene Lösung, die man durch feste Kohlensäure und Äther mindestens auf -50° abkühlt, läßt man dann aus einem Tropftrichter zu einer Mischung von 22 g Ameisensäureester und 50 g Äther, die in der gleichen Weise gekühlt wird, allmählich fließen. Man säuert dann mit verdünnter Salzsäure an, die man zweckmäßig auf -10° abkühlt, und verfährt dann wie im allgemeinen Teil beschrieben. Die Ausbeute an reinem Tolylaldehyd betrug etwa 45 Proz. der Theorie. Kühlt man nur mit Eis und Kochsalz ab, so ist die Ausbeute wesentlich schlechter.

Bei der Darstellung mit Hilfe von Äthoxymethylenanilin wurde derart verfahren, daß die bis zum Sieden des Äthers erhitzte Lösung des o-Tolylmagnesiumbromides (aus 17,1 g Bromtoluol) tropfenweise mit einer ätherischen Lösung von 14,4 g Äthoxymethylenanilin versetzt

Digitized by Google

wurde, wobei das Gemisch eine tiefrote Farbe annimmt. Die Ausbeute an reinem Aldehyd betrug in diesem Falle 55 Proz. der Theorie.

p-Xylylaldehyd.

Angewandt: 18,5 g reinstes Monobrom-p-xylol, 2,4 g Magnesium und 30 ccm Äther. Nach vierstündigem Erhitzen ist alles Magnesium gelöst. Abkühlen auf -60^0. Man läßt zufließen zu einer Mischung von 30 ccm Ameisensäureester und 30 ccm Äther, die auch auf -60^0 abgekühlt wird. Weitere Verarbeitung wie immer. Ausbeute an reinem Aldehyd: bis zu 45 Proz. der Theorie. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 219—220° bei 738 mm Druck.

0,2501 g gaben 0,7417 CO_2 und 0,1702 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O$	Gef.
C	80,59	80,85
H	7,46	7,56

Bei der Oxydation mit Permanganat wurde sofort die zu erwartende 1,4-Dimethyl-2-benzoesäure vom Schmelzp. 132° erhalten, so daß reiner Aldehyd vorlag.

Antioxim. Eine konz. wäßrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (2—3 Mol.) wird unter Kühlung mit der äquivalenten Menge wasserfreier Soda versetzt. Man fügt dann den Aldehyd (1 Mol.) und dann so viel Alkohol hinzu, bis aller Aldehyd gelöst ist, worauf man das Reaktionsgemisch 5 Tage sich selbst überläßt. Die trübe Flüssigkeit wird dann 3 Stunden am Rückflußkühler erhitzt und die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert. Tritt hierbei noch ein intensiver Aldehydgeruch auf, so mischt man das alkoholische Destillat wieder mit dem Rückstande, fügt noch etwas freies Hydroxylamin hinzu und läßt nochmals 2 Tage stehen, worauf die Umsetzung sicher beendet ist. Man destilliert nun den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit Wasser und Äther auf, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt die ätherische Schicht mit Soda aus. Nach dem Verdampfen

Digitized by Google

des Äthers bleibt ein Öl zurück, das bald erstarrt. Aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 64 bis 65°. (Francesconi und Mundici 62,5—63,5°.) Liefert mit Essigsäureanhydrid und Soda kein Nitril.

0,2153 g gaben 17 ccm Stickgas bei 10° und 744 mm Druck.

	Ber für $C_9H_{11}NO$	Gef.
N	9,39	9,26

Synoxim. Man sättigt die ätherische Lösung des Antioxims mit gasförmiger Salzsäure, filtriert das Chlorhydrat ab und zersetzt es mit Soda. Aus Äther harte, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 134—136° (Francesconi und Mundici 133°).

0,1420 g gaben 11,2 ccm Stickgas bei 8° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}NO$	Gef.
N	9,39	9,29

Mit Essigsäureanhydrid und Soda entsteht das Nitril der p-Xylylsäure. Die saure Natur des Synoxims ist schwächer als die der Antiform.

1,4-Dimethyl-2-zimtsäure. Durch Verseifung des nach Claisen dargestellten Esters. Aus verdünntem Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmelzp. 128,5°.

0,1983 g gaben 0,5443 CO_2 und 0,1209 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$	Gef.
C	75,00	74,86
H	6,76	7,76

p-Xylylidenaceton. Aus dem Aldehyd und Aceton nach Claisen. Farbloses Öl vom Siedep. 154—156° bei 15 mm Druck.

0,2571 g gaben 0,7832 CO_2 und 0,1907 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O$	Gef.
C	82,75	83,15
H	8,04	8,24

Azin des Xylylidenacetons. Aus Alkohol goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 163°.

0,1360 g gaben 9,8 ccm Stickgas bei 13° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{28}N_2$	Gef.
N	8,14	8,29

Digitized by Google

Semicarbazon des Xylylidenacetons. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 204°.

0,1819 g gaben 0,4513 CO_2 und 0,1213 H_2O.
0,1212 g „ 19,2 ccm Stickgas bei 11° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{17}N_3O$	Gef.
C	67,57	67,69
H	7,35	7,41
N	18,18	18,32

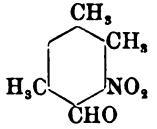
Dibromadditionsprodukt des Xylylidenacetons. In Chloroformlösung mit Brom. Aus Alkohol farblose Blätter vom Schmelzp. 128°.

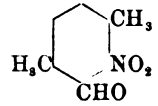
0,3162 g gaben 0,3552 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{14}Br_2O$	Gef.
Br	47,90	47,83

Nitrierung des p-Xylylaldehyds.

Während bei der Nitrierung aromatischer Aldehyde die Nitrogruppe in erster Linie in die Metastellung zur Aldehydgruppe tritt, ergab sich bei der Nitrierung des Pseudocumylaldehydes[1]), daß trotz freier Metastellung als Hauptprodukt ein Orthonitroaldehyd (I) sich bildet, was durch die glatte Überführung in Hexamethylindigo nachgewiesen wurde. Noch überraschender gestaltete sich die Nitrierung des p-Xylylaldehydes, wobei ausschließlich der Orthonitroaldehyd (II)

I. 

II. 

sich bildet, was um so bemerkenswerter ist, als die freie Orthostellung zur Aldehydgruppe beiderseitig orthosubstituiert ist, was bei der Metastellung nur einseitig der Fall ist.

Für die Nitrierung läßt man unter Kühlung mit Eis und Kochsalz den Aldehyd (1 Mol.) unter Rühren allmählich in eine Lösung von Kaliumnitrat ($1\frac{1}{2}$ Mol.) in

[1]) Gattermann, diese Annalen **347**, 377 (1906).

Digitized by Google

konz. Schwefelsäure fließen. Gießt man nach Verlauf von weiteren zehn Minuten das dunkelrote Nitrierungsgemisch auf Eis, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag ab, welcher aus Alkohol in Form gelber Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 120° krystallisiert. Die Ausbeute betrug bis zu 85 Proz. der Theorie.

0,1656 g gaben 11,5 ccm Stickgas bei 8° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_9O_3N$	Gef.
N	7,82	8,03

Azin: In Alkohol schwer löslich; schwach gelbliche, verfilzte Nadeln; Schmelzp. 162°.

0,1892 g gaben 25,6 ccm Stickgas bei 11° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4N_4$	Gef.
N	15,82	15,82

Semicarbazon: Aus Alkohol farblose Nadeln. Schmelzpunkt 183°.

0,1256 g gaben 25,4 ccm Stickgas bei 11° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3N_4$	Gef.
N	23,73	23,64

Tetramethylindigo.

Daß ein Orthonitroaldehyd vorlag, ergab sich aus der glatten Bildung von Tetramethylindigo. Setzt man zu der Lösung von 1 g des Nitroaldehydes in einer Mischung von 20 ccm Alkohol und 15 ccm Aceton tropfenweise wäßrige Natronlauge, so färbt sich das Gemisch zunächst dunkelgrün, und später scheiden sich reichliche Mengen von violetten Flocken ab, deren Menge noch zunimmt, wenn man gegen Ende der Reaktion mäßig erwärmt.

Das mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschene Rohprodukt krystallisiert aus Anilin in Form blauer Nadeln, welche etwas rotstichiger sind als der einfachste Indigo. Die Ausbeute betrug 80 Proz. der Theorie.

0,1330 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 10° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	8,81	8,86

Digitized by Google

o-Amido-p-xylylaldehyd.

Reduziert man den Nitroaldehyd in bekannter Weise mit Eisenvitrol und Ammoniak, so erhält man den Amidoaldehyd, welcher mit Wasserdämpfen als gelbes, erstarrendes Öl übergeht. Er krystallisiert aus Ligroin in Form derber, bernsteingelber Krystalle vom Schmelzpunkt 52°.

0,0787 g gaben 6,6 ccm Stickgas bei 16° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}ON$	Gef.
N	9,41	9,56

p-Brombenzaldehyd.

Aus p-Dibrombenzol und Magnesium (1 At.) mit Essigester. Beim Abkühlen auf — 15° wurden 30 Proz. der Theorie, bei — 50° bis zu 40 Proz. erhalten. Zeigt den bekannten Schmelzp. von 57°.

Phenylhydrazon. Aus Alkohol braungelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 112—113°.

0,1454 g gaben 0,1077 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N_2Br$	Gef.
Br	31,84	31,52

Azin. Lange gelbgrüne Blätter vom Schmelzp. 221°.

0,1292 g gaben 0,1333 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2Br_2$	Gef.
Br	43,68	43,91

Acetal. Aus dem Aldehyd, Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure. Schwach gelbliche, derbe Krystalle vom Schmelzp. 89—90°.

0,1530 g gaben 0,0989 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{11}BrO_4$	Gef.
Br	27,85	27,51

1,4-Xylyl-5-brom-2-aldehyd.

Aus 10 g Dibrom-p-xylol, 20 ccm Äther und 1,5 g Magnesium mit Ameisensäureester. Die Reaktion verläuft nicht gut, indem man selbst beim Abkühlen auf — 50° nur etwa 10 Proz. der theoretischen Ausbeute an reinem Aldehyd erhält. Aus Alkohol lange, glänzende Nadeln oder Blätter vom Schmelzp. 63,5°.

Digitized by Google

0,1668 g gaben 0,1459 AgBr.

	Ber. für C_9H_9BrO	Gef.
Br	37,53	37,22

Azin. Grünliche Nadeln vom Schmelzp. 219°.

0,1534 g gaben 0,1356 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{16}N_2Br_2$	Gef.
Br	37,88	37,62

Oxim. Glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 113°.

0,1374 g gaben 0,1138 AgBr.

	Ber. für $C_9H_{10}NBrO$	Gef.
Br	35,06	35,25

o-Äthoxybenzaldehyd (Äthylsalicylaldehyd).

Angewandt wurden: 20,1 g o-Bromphenetol, 50 ccm Äther, 2,4 g Magnesium; 22 g Ameisensäureester, 100 ccm Äther. Temperatur — 60°. Die Ausbeute an Aldehyd belief sich rund auf 30 Proz. der Theorie.

Azin. Aus Alkohol große, gelbe Krystalle vom Schmelzp. 136°.

0,1995 g gaben 18 ccm Stickgas bei 22° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$	Gef.
N	9,46	9,8

Semicarbazon. Aus Alkohol lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 219°.

0,0903 g gaben 16,2 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3O_2$	Gef.
N	20,3	20,6

Kondensation mit Benzidin. Aus Alkohol große Blätter vom Schmelzp. 137—138°. Keine fließenden Krystalle.

0,1996 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 15,5° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_2$	Gef.
N	6,2	6,5

o-Äthoxybenzhydrol. Aus dem Aldehyde und Phenylmagnesiumbromid oder aus der Magnesiumverbindung des o-Bromphenetols und Benzaldehyd. Aus Äther derbe farblose Krystalle vom Schmelzp. 75°.

Digitized by Google

0,1582 g gaben 0,4560 CO_2 und 0,1052 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2$	Gef.
C	78,8	78,6
H	7,02	7,3

Nitrierung des Aldehydes. Mit der theoretischen Menge von Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure etwas unter 0° nach mehrstündigem Stehen. Aus verdünntem Alkohol oder Wasser gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 69°.

0,0965 g gaben 6,3 ccm Stickgas bei 19° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_9NO_4$	Gef.
N	7,2	7,3

Bei der Oxydation wurde die bekannte Nitroäthylsalicylsäure vom Schmelzp. 160° erhalten.

Azin. Aus Eisessig gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 284—285°.

0,0825 g gaben 10,5 ccm Stickgas bei 16,5° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_4O_6$	Gef.
N	14,5	14,38

Semicarbazon. Aus Alkohol hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 223°.

0,0713 g gaben 14,5 ccm Stickgas bei 14,5° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N_4O_4$	Gef.
N	22,2	22,5

Phenylhydrazon. Aus Alkohol rote Nadeln vom Schmelzp. 203—204°.

0,0956 g gaben 13 ccm Stickgas bei 23° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{15}N_3O_2$	Gef.
N	14,7	15,1

Thioanisaldehyd (aus p-Jodthioanisol).

Die Reaktion gelingt mit Ameisensäureester nicht, recht gut aber mit Äthoxymethylenanilin, wobei in der üblichen Weise unter Anwendung von p-Jodthioanisol (siehe unten) eine Ausbeute von fast 60 Proz. der Theorie erhalten wurde. Der Aldehyd schmilzt bei 78°, erstarrt jedoch zuweilen nur sehr schwer. Aus Ligroin gelbliche Blätter von nicht unangenehmem Geruch.

Digitized by Google

0,1780 g gaben 0,2750 $BaSO_4$.

	Ber. für C_8H_8SO	Gef.
S	21,07	21,2

Azin. Aus Eisessig gelbe Blätter vom Schmelzpunkt 193°.

0,0700 g gaben 5,9 ccm Stickgas bei 17° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2S_2$	Gef.
N	9,34	9,44

Semicarbazon. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 213°.

0,1000 g gaben 17,9 ccm Stickgas bei 14° und 737 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}N_3SO$	Gef.
N	20,13	20,32

Phenylhydrazon. Aus Alkohol gelbliche Blättchen vom Schmelzp. 136°.

0,1000 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2S$	Gef.
N	11,59	11,72

Kondensation mit p-Thioanisidin. Aus äquimolekularen Mengen des Aldehydes und der Base beim gelinden Erwärmen ohne Anwendung eines Lösungsmittels. Aus Alkohol hellgelbe Blätter vom Schmelzp. 145°.

0,1320 g gaben 6,3 ccm Stickgas bei 16° und 733 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{16}NS_2$	Gef.
N	5,13	5,33

p-Thioanisylcarbonsäure (*Thioanissäure*). Durch Oxydation des Aldehydes mit Permanganat. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmelzp. 190°.

0,1235 g gaben 0,1688 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_8SO_2$	Gef.
S	19,07	18,77

p-Thiophenetylaldehyd.

Aus p-Jodthiophenetol mit Äthoxymethylenanilin. Ausbeute 32 Proz. der Theorie. Gelbliches Öl, das bei 244—245° siedet und nicht unangenehm, eigenartig riecht. Bei der Darstellung der Magnesiumverbindung wendet man auf 5 g Jodthiophenetol 0,5 g Magnesium und 70 ccm Äther an.

Digitized by Google

Azin. Aus Eisessig goldgelbe Blätter vom Schmelzpunkt 151—152°. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

0,1779 g gaben 14,3 ccm Stickgas bei 26° und 740,3 mm Druck.
0,1154 g „ 0,1653 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2S_2$	Gef.
N	19,51	19,71
S	8,54	8,63

Phenylhydrazon. Aus verdünntem Alkohol farblose Blätter vom Schmelzp. 115°. Färben sich am Lichte dunkel.

0,1120 g gaben 0,1033 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2S$	Gef.
S	12,50	12,68

Semicarbazon. Aus verdünntem Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 193°.

0,1717 g gaben 0,1819 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{13}N_3SO$	Gef.
S	14,36	14,55

Kondensation mit p-Thiophenetidin. Wie beim Thioanisaldehyd. Aus Alkohol große, goldgelbe Blätter vom Schmelzp. 114—115°.

0,2263 g gaben 0,3522 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{19}NS_2$	Gef.
S	21,26	21,37

α-Naphthaldehyd.

5 g α-Bromnaphthalin werden unter Anwendung von wenig Äther in die Magnesiumverbindung übergeführt. Nach erfolgter Lösung des Magnesiums versetzt man mit 90 ccm Äther, erhitzt zum Sieden des Äthers und läßt das Äthoxymethylenanilin, in wenig Äther gelöst, hinzufließen, worauf noch eine halbe Stunde erhitzt wird. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie üblich. Ausbeute 45—50 Proz. der Theorie.

Semicarbazon. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 221°.

Digitized by Google

0,1885 g gaben 34,1 ccm Stickgas bei 20° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O$	Gef.
N	19,75	19,97

Kondensation mit Benzidin. Aus Alkohol gelbe glänzende Blätter vom Schmelzp. 199°.

0,2966 g gaben 17,1 ccm Stickgas bei 18,5° und 734 mm Druck.

	Ber. für $C_{34}H_{24}N_2$	Gef.
N	6,11	6,41

β-Naphthaldehyd.

Darstellung wie beim α-Aldehyd. Das halbstündige Erhitzen nach erfolgter Zugabe des Äthoxymethylenanilins ist hier nicht erforderlich, Ausbeute rund 40 Proz. der Theorie.

Azin. Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 232°.

0,0808 g gaben 6,5 ccm Stickgas bei 12° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{16}N_2$	Gef.
N	9,11	9,38

Phenylhydrazon. Farblose Blättchen, die bei 205 bis 206° unter Zersetzung schmelzen.

0,1126 g gaben 11,35 mm Stickgas bei 16,2° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2$	Gef.
N	11,40	11,58

Semicarbazon. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 245°.

0,1389 g gaben 24,75 ccm Stickgas bei 18,4° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O$	Gef.
N	19,74	19,89

Naphthylidenanilin. Aus Alkohol kleine Nadeln von schwach gelbgrüner Farbe. Schmelzp. 113°.

0,1997 g gaben 10,4 ccm Stickgas bei 16° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}N$	Gef.
N	6,06	5,99

β-Naphthylzimtsäure. Aus dem Aldehyde nach Knövenagel mit Malonsäure und alkoholischem Ammoniak. Aus Wasser oder Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzp. 203°.

Digitized by Google

0,1075 g gaben 0,3113 CO_2 und 0,0535 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_2$	Gef.
C	78,75	78,96
H	5,10	5,57

β-Naphthyl-β-propionsäure. Durch Reduktion der entsprechenden Zimtsäure mit Natriumamalgam. Aus Wasser farblose Blätter vom Schmelzp. 129—130°.

0,1961 g gaben 0,5619 CO_2 und 0,1104 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{12}O_2$	Gef.
C	78,00	78,14
H	6,00	6,31

Monobromthiophenaldehyd.

Aus Dibromthiophen mit Hilfe von Ameisensäureester. Gelbliches, bittermandelölartig riechendes Öl; schwerer als Wasser. Zersetzt sich bei der Destillation zum Teil. Die Ausbeute beträgt etwas mehr als 10 Proz. der Theorie. Bei der Oxydation wurde die bekannte Bromthiophensäure vom Schmelzp. 139,5° erhalten.

Azin. Aus Alkohol derbe, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157—158°.

0,1525 g gaben 10,26 ccm Stickgas bei 16° und 746 mm Druck.
0,1300 g „ 0,1645 $BaSO_4$ und 0,1280 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_6N_2S_2Br_2$	Gef.
N	7,42	7,65
S	16,96	17,38
Br	42,29	41,90

Semicarbazon. Aus Alkohol farblose Blätter vom Schmelzp. 200—201°.

0,0830 g gaben 12,3 ccm Stickgas bei 15° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_6N_3SBrO$	Gef.
N	16,97	16,90

Phenylhydrazon. Aus Alkohol farblose Blätter vom Schmelzp. 105°.

0,2500 g gaben 21,85 ccm Stickgas bei 18° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_9N_2SBr$	Gef.
N	9,99	9,79

Digitized by Google

Thiophenaldehyd.

Das zur Synthese erforderliche Monobromthiophen ist durch Bromieren von Thiophen nur in sehr schlechter Ausbeute erhältlich, da die Bromierung hauptsächlich zum Dibromderivat führt. Zu seiner Darstellung wurde deshalb so verfahren, daß zuerst das leicht erhältliche Dibromthiophen gewonnen wurde. Dies wurde nun mit Magnesium (1 Atomgew.) in Reaktion gebracht, wobei nur ein Bromatom reagiert. Zersetzt man nun mit Salzsäure unter Kühlung, so wird der Rest MgBr durch Wasserstoff ersetzt und man erhält *Monobromthiophen* in einer Ausbeute bis zu 70 Proz. der Theorie, auf das angewandte Thiophen berechnet.

Die Aldehydsynthese wurde mit Ameisensäureester ausgeführt, wobei nur auf -20° abgekühlt wurde. Der Thiophenaldehyd zeigte die bekannten Eigenschaften und wurde in einer Ausbeute von etwa 15 Proz. der Theorie erhalten.

Azin. Aus Alkohol zentimeterlange, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 154°.

0,1600 g gaben 18 ccm Stickgas bei 10° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_8N_2S_2$	Gef.
N	12,75	13,05

Anhang. Ausgangsmaterialien für die Thiophenoläther-Aldehyde.

p-Nitrothiophenol.

In einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben wurden 31,5 g p-Chlornitrobenzol auf dem Wasserbade in 160 ccm 96 prozentigem Alkohol gelöst. Zu der in leichtem Sieden gehaltenen Lösung wurde dann durch das Kühlerrohr eine frisch bereitete Lösung von KSH in Alkohol gegeben, die durch Sättigung von 17 g in Alkohol gelöstem KOH mit H_2S hergestellt war. Schon beim ersten Hinzufügen färbt sich die p-Chlornitrobenzollösung dunkel und nimmt weiter unter oft sehr stürmisch verlaufender Reaktion eine rotbraune Farbe an.

Digitized by Google

War alles hinzugefügt, so wurde noch 2—3 Minuten im Sieden erhalten und dann das Reaktionsgemisch in etwa 1,5 Liter Eiswasser gegossen, wobei sich nicht angegriffenes p-Chlornitrobenzol und p-Dinitrodiphenyldisulfid abschieden. Diese wurden an der Saugpumpe abfiltriert, worauf das p-Nitrothiophenol aus dem rotbraunen Filtrat durch konz. Salzsäure ausgefällt wurde. Der gelbe Niederschlag wurde sodann schnell auf einem Büchnertrichter gesammelt und zwecks Trennung von mitgefallenem Schwefel und Disulfid nochmals mit wäßriger Natronlauge behandelt, was am besten durch Anreiben des ganzen Niederschlags samt Filterblatt im Mörser geschah. Mit Wasser in einen Kolben gespült und auf dem Wasserbade erwärmt, ging das p-Nitrothiophenol als Natriumsalz in Lösung. Aus dem ganz klaren Filtrat fiel nun durch Ansäuern mit Salzsäure das reine p-Nitrothiophenol aus, welches nach dem Auswaschen auf einem Tonteller getrocknet und dann sofort in seinen Methyläther verwandelt wurde,

Ausbeute 19 g Nitrothiophenol.

p-Nitrothioanisol.

p-Nitrothiophenol wird in Natriummethylatlösung, welche durch Lösen der berechneten Menge Natrium in überschüssigem, reinen Methylalkohol dargestellt wird, aufgelöst und mit einem geringen Überschuß von Jodmethyl auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Lösung hellgelb geworden ist. Filtriert man heiß ab, so scheidet sich p-Nitrothioanisol beim längeren Stehen in gelben, tafelförmigen Krystallen, die eine Länge bis zu 4 ccm erreichen, ab. Schmelzp. 72°. Aus 100 g Chlornitrobenzol wurden 64 g des Äthers erhalten.

0,2000 g gaben 14,8 ccm Stickgas bei 18° und 736 mm Druck.
0,1700 g „ 0,2380 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_7H_7NSO_2$	Gef.
N	8,30	8,23
S	18,95	19,23

Digitized by Google

p-Amidothioanisol (*p-Thioanisidin*).

Durch Reduktion der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure, wobei ein veilchenblau gefärbtes Salz als Zwischenprodukt auftritt. Nach beendeter Reduktion wurde mit Natron alkalisch gemacht und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Hellgelbes, nicht angenehm riechendes Öl vom Siedep. 272—273°.

0,214 g gaben 0,360 $BaSO_4$.

	Ber. für C_7H_9NS	Gef.
S	23,04	23,10

Acetylderivat. Aus Wasser farblose Nadeln vom Schmelzp. 130,5°.

0,184 g gaben 0,241 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_{11}NSO$	Gef.
S	17,70	17,98

Benzoylderivat. Aus Alkohol Blätter vom Schmelzpunkt 177—178°.

0,130 g gaben 0,126 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NSO$	Gef.
S	13,18	13,31

p-Bromthioanisol.

Aus der Base nach Sandmeyer. Die Diazolösung ist dunkelgrün gefärbt. Aus Alkohol farblose Blätter vom Schmelzp. 38°. Ausbeute etwa 70 Proz. der Theorie.

0,250 g gaben 0,288 $BaSO_4$ und 0,230 AgBr.

	Ber. für C_7H_7SBr	Gef.
S	15,79	15,79
Br	39,38	39,15

p-Jodthioanisol.

Aus der Base über die Diazoverbindung mit Jodkalium. Farblose Blätter vom Schmelzp. 45°. Ausbeute mehr als 80 Proz. der Theorie.

0,3000 g gaben 0,2815 $BaSO_4$ und 0,282 AgBr.

	Ber. für C_7H_7SJ	Gef.
S	12,83	12,88
J	50,75	50,79

Digitized by Google

p-Amidothiophenetol (p-Thiophenetidin).

Aus dem p-Nitrothiophenetol (Schmelzp. 44°; lange gelbe Nadeln; Darstellung analog dem p-Nitrothioanisol) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. Schwach gelb gefärbtes Öl vom Siedep. 280—281°.

0,2058 g gaben 0,3139 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_{11}NS$	Gef.
S	20,91	20,96

Acetylderivat (Thiophenacetin). Aus verdünntem Alkohol lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 116—117°.

0,1323 g gaben 0,1587 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NSO$	Gef.
S	16,41	16,50

p-Jodthiophenetol. Darstellung wie Jodthioanisol. Schwach gelbliches Öl. Siedet unter 11 mm Druck bei 146—147°. Ausbeute über 80 Proz. der Theorie.

0,2234 g gaben 0,1938 $BaSO_4$ und 0,1994 AgJ.

	Ber. für C_8H_9SJ	Gef.
S	12,12	11,93
J	48,10	48,23

(Geschlossen den 14. Oktober 1912.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Über die sog. Ketohalogenide ungesättigter Ketone und ihre Umsetzungsprodukte;

von *Fritz Straus.*

[8. Mitteilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan.][1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

(Eingelaufen am 17. August 1912).

Weitere Untersuchungen über die Ketochloride ungesättigter Ketone und ihre Umsetzungsprodukte führten zur Beobachtung einer Reaktion, bei der ein scheinbar einfach und glatt verlaufender Substitutionsvorgang — Chlor gegen Methoxyl — zu Produkten führte, die nur durch komplizierte Verschiebungen des Doppelbindungssystems entstanden sein konnten. Damit waren alle Schlüsse über die gegenseitigen Beziehungen dieser Verbindungen unsicher geworden, die sich auf Substitutionsvorgänge stützten; sie mußten durch Reaktionen nachgeprüft werden, bei denen mit Sicherheit der erste Eingriff in einer Festlegung der Äthylenbindungen durch primäre Addition besteht.

Diese Nachprüfung hat ergeben, daß der erwähnte Fall nicht vereinzelt ist; für die ganze Chemie der Ketochloride ist charakteristisch, daß sich unter der Decke einfacher Austauschreaktionen eine Fülle interessanter Umlagerungen verbirgt. Die in den folgenden Mitteilungen zusammengefaßten Beobachtungen hatten zunächst zu einer veränderten Auffassung für die Konstitution der früher als „Chlormethyläther“ und „Chlorcarbinole“

[1]) Frühere Mitteilungen vgl. diese Annalen **374**, 40 und 121 (1910) und **370**, 315 (1909), ferner Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2168 und 1805 (1909), **40**, 2689 (1907) und **39**, 2977 (1906).

Digitized by Google

bezeichneten Verbindungen geführt,[1]) schließlich auf einem langen Umweg auch zu einer veränderten Auffassung der Ketochloride selbst genötigt. Im Zusammenhang damit müssen manche der früher entwickelten theoretischen Vorstellungen modifiziert werden.

Allgemeiner Teil.

I. Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Oxalylchlorid auf ungesättigte Ketone.

Die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit den ungesättigten Ketonen, die durch Kondensation aromatischer Aldehyde mit Aceton und Acetophenon entstehen, ist zuerst beim Dibenzalaceton, und zwar bei dem gefärbten Hydrochlorid dieses Ketons von Baeyer[2]) untersucht worden. Die Anwesenheit der Komplexverbindung ist dabei jedoch ohne Bedeutung[3]); es reagieren mit Pentachlorid ganz allgemein die *freien* Ketone und unter den von Baeyer gewählten Versuchsbedingungen nur der im Dissoziationsgleichgewicht vorhandene Anteil an diesen. Der sich dabei abspielende Vorgang ist nach den Ergebnissen der analytischen Untersuchung der auch sonst bei Ketonen beobachtete: in dem Reaktionsprodukt ist der Carbonylsauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt. Die Reaktion wurde daher auch in struktureller Hinsicht als Ersatzreaktion gedeutet, und die Verbindungen wurden als die zugehörigen Ketochloride und als den Ketonen analog konstituiert angesprochen.

---

[1]) Über diesen Teil der Ergebnisse ist kurz auf der Naturforscherversammlung in Karlsruhe 1911 (vgl. Verhandlungen II, 171) berichtet worden. Die ausführliche Publikation mußte zurückgestellt werden, bis die inzwischen in Frage gestellte Konstitution der Ketochloride sicher bewiesen war.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2695 (1901).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2979 (1906).

Digitized by Google

$$C_6H_5.CH{:}CH.C{:}O.CH{:}CH.C_6H_5 \xrightarrow{PCl_5} \xleftarrow[\text{Verseifung}]{} C_6H_5.CH{:}CH.CCl_2.CH{:}CH.C_6H_5.$$

Diesen aus der Bildungsreaktion abgeleiteten Analogieschluß schien die Verseifung der Ketochloride zu bestätigen; es werden dabei glatt die gleichen Ketone zurückgebildet, aus denen sie entstanden sind.

Zu der gleichen Auffassung ist Staudinger[1]) gekommen, der bei der Einwirkung von Oxalylchlorid auf die Ketone dieselben Chloride erhielt. Ungesättigte und gesättigte Ketone unterscheiden sich danach bei diesen Reaktionen nur durch die Leichtigkeit, mit der sie reagieren; übereinstimmend wurde die Erklärung dafür in dem Einfluß des Cinnamenylrestes auf die Carbonylgruppe gesucht.

Beide Bildungsweisen sind, wie die Verseifung, Substitutionsreaktionen. Unter den in der Einleitung entwickelten Gesichtspunkten ist somit die Konstitution der Ketochloride nicht sicher begründet. Den dort gestellten Anforderungen an den Konstitutionsbeweis entspricht bei der leichten Austauschbarkeit des einen der beiden Chloratome einzig die Spaltung mit Ozon: sie läßt sich in indifferenten Lösungsmitteln durchführen; in den zunächst entstehenden Ozoniden ist die ursprüngliche Lage der Äthylenbindungen festgehalten.

Bei einem symmetrisch gebauten Ketochlorid des Dibenzalacetons sollten hierbei die beiden Phenylkerne als Benzaldehyd bzw. Benzoesäure unter den Spaltungsprodukten auftreten, wie es für die Ketone selbst nachgewiesen worden ist,[2])

$$C_6H_5.CH \mid CH.CCl_2.CH \mid CH.C_6H_5,$$

neben aliphatischen Abkömmlingen der Dreikohlenstoffkette; es findet sich aber nur einer der beiden Kerne

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3974 (1909).

[2]) Vgl. Harries, diese Annalen 374, 348ff. (1910) und den speziellen Teil dieser Arbeit.

Digitized by Google

in dieser Form; der andere bleibt mit einer Kette von zwei Kohlenstoffatomen verbunden, als Benzoylcarbinol bzw. Mandelsäure,

$$C_6H_5.CHOH.COOH \quad \text{und} \quad C_6H_5.CO.CH_2OH,$$

die, bei der Aufarbeitung entstandene, sekundäre Umwandlungsprodukte von Phenylchloracetaldehyd bzw. Phenylchloressigsäure darstellen.[1]) Das Ketochlorid ist demnach ein Derivat des Diphenyl-2,4-pentadiens:

$$C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.CCl:CH.CHCl.C_6H_5.$$

Ganz analoge Ergebnisse sind bei der Untersuchung der Ketochloride unsymmetrisch gebauter Ketone, des Benzalacetophenons[2]) und Cinnamylidenacetophenons[3]), erhalten worden.

Nach der bisher angenommenen Konstitutionsformel $C_6H_5.CH:CH.CCl_2.C_6H_5$ und $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CCl_2.C_6H_5$ waren als Spaltstücke Phenyldichloracetaldehyd und Benzaldehyd neben den zugehörigen Säuren zu erwarten. Auch hier traten wieder Benzoylcarbinol und Mandelsäure auf, die aus Phenylmonochloracetaldehyd bzw. Phenylchloressigsäure hervorgegangen sind, und daneben Benzoylchlorid. Dem entsprechen für die Ketochloride und ihre Beziehungen zu den Ketonen die folgenden Strukturformeln:

$$C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CHCl.CH:CCl.C_6H_5,$$
$$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.C_6H_5.$$

Hier läßt sich demnach auch das zweite Chloratom in einem der Spaltstücke auffinden, dem bei den Derivaten der symmetrischen Ketone ein nicht zu fassendes, weil unbeständiges Bruchstück entspricht; es findet sich an dem Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe. Das Benzoylchlorid entsteht also gerade aus dem Phenylkern, der in

---

[1]) Vgl. hierzu den speziellen Teil.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3975 (1909).

[3]) Vgl. den speziellen Teil.

Digitized by Google

einem normalen Ketochlorid eine gesättigte Kette von *zwei* Kohlenstoffatomen tragen würde, während umgekehrt der andere Kern mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden auftritt.[1])

Diese bei den einfachen Typen bewiesenen neuen Konstitutionsformeln für die Chloride können ohne weiteres auch auf die kernsubstituierten Verbindungen übertragen werden,[2]) da Bildungsweise und Eigenschaften vollkommen analoge sind. Zugleich ist durch die Untersuchung des Cinnamylidenacetophenons auch eine neue Formel für das Chlorid aus Dicinnamylidenaceton[3]) gegeben, in dem eine Kette von vier konjugierten Äthylenbindungen anzunehmen ist:

$$C_6H_5.CHCl.CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5.$$

Den bisher als Ketochloride[4]) angesprochenen Verbindungen entspricht als Muttersubstanz demnach nicht das Benzophenonchlorid[5]), $C_6H_5.CCl_2.C_6H_5$, sondern das Diphenylchlormethan, $C_6H_5.CHCl.C_6H_5$; es sind Derivate des Benzylchlorids, bei denen ein Wasserstoffatom durch eine konjugierte Kette von Äthylenbindungen mit endständiger Phenylgruppe ersetzt ist. Zur Erklärung des Verhaltens der Ketochloride gibt die neue Formulierung eine ganz veränderte Grundlage und es wird nötig sein, in den folgenden Abschnitten die in früheren Abhandlungen mitgeteilten Reaktionen unter dem veränderten Gesichtspunkt zu besprechen.

---

[1]) Inzwischen ist die Gruppierung —CHCl— bei den Ketochloriden auch durch Reaktionen nachgewiesen worden, die primär in einer Abspaltung von Salzsäure und Bildung eines Methylenderivats bestehen. Auch die Abspaltung von Halogen wird untersucht und hat bereits zu interessanten Ergebnissen geführt.

[2]) Mit Ausnahme vielleicht der amidierten Ketone, vgl. Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3970 (1909).

[3]) Diese Annalen 374, 179 (1910).

[4]) Der Kürze des Ausdrucks wegen sollen die Verbindungen im folgenden weiter so bezeichnet werden.

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2174 (1909).

Digitized by Google

Die besprochene Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ungesättigte Ketone läßt sich auf den folgenden Vorgang zurückführen: das konjugierte System —CH:CH.C:O— bzw. —CH:CH.CH:CH.C:O— geht dabei über in —CHCl.CH:CCl— bzw. —CHCl.CH:CH.CH:CCl—. Es ergibt sich sofort eine Beziehung zu anderen Additionsreaktionen dieses Systems, wenn man auf die wahrscheinlichen Zwischenstufen der Reaktion zurückgeht. Es dürften heute kaum mehr Zweifel bestehen, daß in den zahlreich dargestellten Additionsverbindungen aus Metallchloriden und carbonylhaltigen Verbindungen das Chlorid durch Nebenvalenzbindung an dem Sauerstoff haftet. Es erscheint daher durchaus berechtigt, auch für das Phosphorpentachlorid eine analoge Addition als primären Vorgang anzunehmen.[1]) Nur zerfällt im Gegensatz z. B. zu den Verbindungen des Antimonpentachlorids oder Zinntetrachlorids in diesem Fall das Produkt der Molekularaddition unter Abstoßung des einen Chloratoms an den Kohlenstoff und Bildung einer echten Additionsverbindung, eines Chlorphosphorsäureesters, der seinerseits wieder Zerfall in Alkylchlorid und Phosphoroxychlorid erleidet:

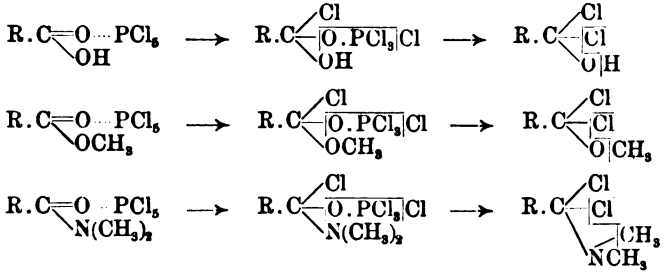
$$RR_1.CO \longrightarrow RR_1.CO \cdots PCl_5 \longrightarrow RR_1.C\begin{matrix}\cdots OPCl_3 Cl\\ \diagdown\!\!\diagup Cl\end{matrix}.$$

R_1 kann dabei sowohl Alkyl und Wasserstoff, als auch Hydroxyl, Alkoxyl oder $—NR_2$ sein, d. h.: es fällt unter das gleiche Schema auch die Bildung der Säurechloride aus Carbonsäuren und ihren Estern bzw. der Imidchloride aus den Säureamiden. Nur folgt hier dem Ersatz von CO durch CCl_2, womit die Reaktion bei Aldehyden und Ketonen ihr Ende erreicht, noch ein weiterer Zerfall, der am leichtesten bei den freien Säuren und nicht substituierten Amiden als Abspaltung von Salzsäure, etwas schwerer bei den Estern und am schwersten bei den alkylierten Amiden als Abspaltung von

[1]) Vgl. hierzu Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3978 (1906), wo dieser Vorgang bereits in Erwägung gezogen ist.

Digitized by Google

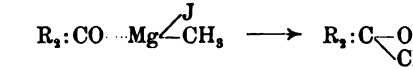
Chloralkyl erfolgt. Tatsächlich kennt man ja in den beiden letzten Fällen die zwei entsprechenden Zwischenstufen.



Durchaus unwahrscheinlich scheint mir ein Versuch, die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf der Basis einer vorangehenden Dissoziation des Phosphorpentachlorids in PCl_4 und Chlor zu deuten. Die Absättigung der Nebenvalenz ist erst die *Ursache* zur Dissoziation des addierten Moleküls, in diesem Fall zur Abgabe des Chlors und Bildung des Phosphorsäureäthers.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die untersuchten ungesättigten Ketone unterscheidet sich von diesem Schema nur darin, daß das primäre Additionsprodukt das Chlor nicht an das Kohlenstoffatom der CO-Gruppe, sondern an das endständige Kohlenstoffatom der konjugierten Kette abgibt[1] [2]):

[1]) Die präzise Vorstellung, die sich für diese Produkte für die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf CO-haltige Körper ergibt, ist in ähnlicher Weise z. B. auch auf die Magnesiumhalogenalkyle übertragbar und wird hier gestützt durch das Bindungsvermögen dieser Verbindungen für andere sauerstoffhaltige Moleküle, wie Äther, Anisol usw. Die erste Einwirkung der CO-Verbindungen bestände in einer Verdrängung des Äthers aus diesen Komplexen.



Ganz analog ergeben sich die von Kohler in zahlreichen Fällen nachgewiesenen Zwischenprodukte für die 1,4-Addition magnesiumorganischer Verbindungen an ungesättigte carbonylhaltige Verbindungen.

[2]) Der angenommene Reaktionsverlauf ist hier bis zu einem gewissen Grade der experimentellen Prüfung fähig, wenn es ge-

Digitized by Google

$$R.CH{:}CH.C{:}O.R_1 \xrightarrow{PCl_5} R.CHCl.CH{:}C.R_1 \quad (OPCl_3Cl)$$

Dieser so überraschende Verlauf der Reaktion stellt also eine 1,4- bzw. 1,6-Addition von Phosphorpentachlorid dar; das Chlorid schließt sich in seinem Verhalten gegen diese ungesättigten Ketone damit zahlreichen anderen Addenden an.[1]) Auffallend ist, daß auch bei dem längeren konjugierten System das Chlor an das *Ende* der Kette tritt, während bei einer Reihe analoger Additionsreaktionen z. B. bei der Addition von magnesiumorganischen Verbindungen[2]), Natriummalonester, Cyankalium u. a. nur die erste Äthylenbindung sich mitbeteiligt,

$$R.CH{:}CH.CH{:}CH.CO.R \longrightarrow R.CH{:}CH.CHX.CH_2.CO.R,$$

entsprechend der folgenden Formel für das Chlorid

$$R.CH{:}CH.CHCl.CH{:}CCl.R.$$

Ich habe vor einiger Zeit[3]) darauf aufmerksam gemacht, daß bestimmend für den Verlauf einer Additionsreaktion nicht allein die Affinitätsverteilung im unveränderten Molekül sein könne, sondern auch die in dem primären Anlagerungsprodukt der beiden zusammentretenden Moleküle, dessen Bildung der des endgültigen Produkts vorausgeht, und in dem die beiden Moleküle eventuell durch Nebenvalenzen verbunden sind.[4]) Für den vor-

---

lingen sollte, den Phosphorsäureäther als solchen zu fassen bzw. ihn vorher anderweitig z. B. durch Hydrolyse umzusetzen, ehe er die Spaltung in Phosphoroxychlorid erleidet. Dahingehende Versuche sollen angestellt werden.

[1]) Über eine Zusammenstellung derartig verlaufender Additionsreaktionen vgl. Reimer, Am. chem. Journ. **38**, 227 (1907).

[2]) Dabei tritt, worauf ich im Zusammenhang mit früheren Ausführungen [vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2873 (1910)] besonders hinweisen möchte, das positive Alkyl an das Kohlenstoffatom 2 der Kette, während bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid das negative Chlor zum Phenylkern tritt.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2873 (1910).

[4]) Die von Staudinger [diese Annalen **384**, 53 Anm. (1911)] an dieser Anschauung geübte Kritik ist unberechtigt. Ich habe nie

Digitized by Google

liegenden Fall würde demnach *durch* die Addition von Phosphorpentachlorid an das ungesättigte Keton Affinität an dem Kohlenstoffatom 4 frei werden, ohne daß die gleiche Verteilung der Affinität in dem Keton selbst anzunehmen ist; hier spricht vielmehr alles für eine Konzentrierung freier Affinität am Sauerstoff.

Die Untersuchung vor allem gefärbter Molekularverbindungen ein- und derselben carbonylhaltigen Verbindung hat nun zu dem Schluß geführt, daß der zu ihrer Bindung verbrauchte Betrag an Affinität in weiten Grenzen mit der Natur des zweiten Moleküls wechseln kann, und daß entsprechende Rückwirkung auf den Zustand des Moleküls eintritt.[1]) Gleiches dürfte für die primären Additionsprodukte gelten, welche die verschiedenen Additionsreaktionen einleiten. Diese nach

---

behauptet, daß atomistisch zur Einwirkung gelangende Addenden in 1,4-Stellung, solche, welche sich zunächst molekular addieren, in 1,2-Stellung addieren. Ich habe nur ganz allgemein, und, wie ich glaube, zum erstenmal darauf hingewiesen, daß für den Additionsverlauf maßgebend sein muß nicht die Affinitätsverteilung im Molekül *vor* der Addition, sondern in dem der Bildung der endgültigen Additionsprodukte vorangehenden Einwirkungsprodukte, in welchem die Bindung vermutlich nur durch Nebenvalenzen stattfindet. Nur für Wasserstoff und Brom habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß ein Unterschied in der Natur des primären Produkts im speziell untersuchten Falle schon dadurch bedingt sein müsse, daß Wasserstoff atomistisch, Brom molekular zur Einwirkung komme, und daß das sicherlich elektronegative NO_2 vielleicht aus dem Grunde mit dem positiven Wasserstoff statt mit dem ihm elektrochemisch nahestehenden Brom übereinstimme. Der verschiedene Verlauf der Addition von Natriummalonester an Sorbinsäure und Cinnamylidenmalonsäure (vgl. Staudinger, a. a. O.), letztere übrigens wohl als 1,4-, nicht als 1,2-Addition aufzufassen, bietet keine Handhabe zur Beurteilung und erledigt sich durch die oben gegebenen Ausführungen. Neuerdings hat übrigens auch Posner [diese Annalen **389**, 1 (1912)] die Natur des primär gebildeten Additionsproduktes als bestimmend für den Ort der Addition in Erwägung gezogen.

[1]) Vgl. hierzu auch die Arbeiten von Pfeiffer, diese Annalen **383**, 92 (1911); **376**, 285 (1910).

Digitized by Google

ihrer Quantität wechselnden Beträge scheinen mir zu bedingen, für welches Kohlenstoffatom der Kette der Affinitätsausgleich freie Affinität übrigläßt, d. h. für den speziellen Fall, ob Additionen wie von Wasserstoff, Natriummalonester, Phosphorpentachlorid, magnesiumorganischen Verbindungen, die offenbar primär am Sauerstoff angreifen, zu 1,2-, 1,4- oder 1,6-Additionsprodukten führen. Daß Addenden nur an den Enden konjugierter Systeme aufgenommen werden, ist ein Spezialfall, der, wie ich nachgewiesen habe[1]), selbst für symmetrische Moleküle nicht gilt, und damit auch der daraus abgeleitete Schluß, daß die für Aufnahme der zu addierenden Atome notwendige freie Affinität stets nur an den Enden derartiger Systeme konzentriert sei.[2]) Die gleichen Überlegungen scheinen mir für solche Fälle auszureichen, wo Additionsreaktionen, wie z. B. die Addition von Ketenen oder magnesiumorganischen Verbindungen, nicht einheitlich verlaufen, sondern wo z. B. 1,2- neben 1,4-Additionsprodukten, und zwar bei verschiedenen Additionsvorgängen in wechselnden Mengen, auftreten, und es scheint mir nicht notwendig zu sein, zur Erklärung mit tautomeren Zuständen der Kette —CH:CH.CO— zu rechnen.[3])

Bis jetzt ist die Frage noch nicht diskutiert worden, inwieweit diese anormale Reaktion der Kette R.CH:CH.CO.R mit Phosphorpentachlorid von der Natur der Substituenten R beeinflußt wird. Außer den erwähnten ungesättigten Ketonen ist bis jetzt nur der Zimtaldehyd

[1]) a. a. O.

[2]) Tatsächlich ist ja auch in dem System

.CH:CH.CH:CH.C:O.R

das Kohlenstoffatom 5 überhaupt nicht als Ende der konjugierten Kette zu bezeichnen, da diese sich in den Doppelbindungen des Benzolrings fortsetzt.

[3]) Vgl. Kohler, Am. chem. Journ. 38, 511 (1907).

Digitized by Google

untersucht worden. Die Konstitution des Cinnamalchlorids entspricht der bisherigen Auffassung.[1])

$$C_6H_5.CH{:}CH.CHO \longrightarrow C_6H_5.CH{:}CH.CHCl_2.$$

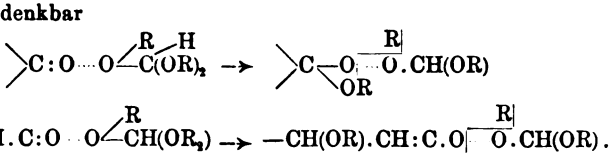
Der ungesättigte Aldehyd addiert also Phosphorpentachlorid in 1,2-Stellung, genau so, wie magnesiumorganische Verbindungen ausschließlich mit seiner CO-Gruppe reagieren.[2]) Sollte sich dieser Parallelismus beider Reaktionen weiter bestätigen, so dürften ungesättigte Ketone der aliphatischen Reihe normale Ketochloride bilden. Dagegen ist es nach den allgemeinen Ausführungen über den Mechanismus der Phosphorpentachlorideinwirkung möglich, daß auch Ester und Amide ungesättigter Säuren mit Phosphorpentachlorid statt der normalen Säurechloride anormale Reaktionsprodukte bilden, genau so wie sie mit magnesiumorganischen Verbindungen unter Mitbeteiligung der Äthylenbindung reagieren.[3])

---

[1]) Nach Versuchen von Hrn. Berkow. Dagegen sind zahlreiche Umsetzungen des Chlorids anders zu deuten, wie bisher angenommen worden ist. Über eine ausführliche Untersuchung des Chlorids, die ich mit Hrn. Berkow durchgeführt habe, wird demnächst berichtet werden.

[2]) Kohler, Am. chem. Journ. 31, 642 (1904).

[3]) Vgl. Kohler, Am. chem. Journ. 38, 511 (1907). Bei der Analogie, die zwischen der Bildung von Ketochloriden mit Phosphorpentachlorid und der Bildung von Acetalen mit Ortho-ameisensäureäther nach Claisen besteht, scheinen Versuche nicht aussichtslos, ob auch bei der Acetalisierung der ungesättigten Ketone anormale Reaktionen, die auf 1,4-Addition beruhen, auftreten. Auch beim Ortho-ameisensäureäther wäre als erste Stufe Addition an dem ungesättigten Sauerstoff einer der drei Äthoxylgruppen als primärer Vorgang denkbar



Die ungesättigte Natur dieses Sauerstoffatoms könnte zugleich die leichte Spaltung des Äthers im Gegensatz zu den Estern, die sich analog bei Acetalen und Aldehydhydraten wiederholt, erklären.

Digitized by Google

Ob, wie es Kohler für zahlreiche Additionsreaktionen magnesiumorganischer Verbindungen so elegant nachgewiesen hat, auch beim Phosphorpentachlorid die 1,4-Addition von einem im Einzelfall wechselnden Betrag von 1,2-Addition, also der Bildung eines normalen Ketochlorids, begleitet ist, ist noch unsicher; bei einem großen Teil der früher untersuchten Ketone verlaufen die Reaktionen so glatt, daß eine derartige Nebenreaktion so gut wie ausgeschlossen erscheint. Ob zum großen Teil schmierige Nebenprodukte, die in anderen Fällen auftraten, so zu deuten sind, dürfte aus experimentellen Gründen schwer zu entscheiden sein, da unter Umständen aus beiden Verbindungen identische Umsetzungsprodukte erwartet werden können (vgl. die folgende Abhandlung).[1])

Bei unsymmetrisch substituierten Dibenzalacetonen kann sich das Chloratom bei der Addition entweder einseitig orientieren, oder es kann ein Gemisch zweier Chloride entstehen.

$$R.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.R_1$$

$$R.CHCl.CH{:}CCl.CH{:}CHR_1 \qquad R.CH{:}CH.CCl{:}CH.CHCl.R_1$$

Die Frage, die in verschiedener Hinsicht Interesse bietet, wird untersucht.

Es ist früher daran erinnert worden, daß identische Chloride aus den Carbonylverbindungen auch mit Oxalylchlorid entstehen. Bei den ungesättigten Ketonen führt also, im Gegensatz zur Annahme von Staudinger[2]), auch das Oxalylchlorid zu Produkten einer 1,4-Addition. Die

Beide sind nur beständig, wenn das benachbarte Kohlenstoffatom sehr locker haftet, also wenig Affinität beansprucht (halogensubstituierte Aldehyde, Triketone usw.).

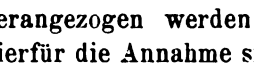
[1]) Es erscheint mir fraglich, da der Unterschied zwischen den einzelnen Ketonen in Kernsubstitution, nicht in Einführung von Substituenten für die Wasserstoffatome der ungesättigten Kette besteht (vgl. Kohler a. a. O.).

[2]) Diese Annalen **384**, 71 Anm. (1911).

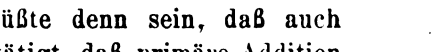
Digitized by Google

messende Verfolgung der Umsetzung kann also ebenfalls nur für die Additionsfähigkeit des konjugierten Systems —CH:CH.C:O—, nicht aber der CO-Gruppe allein, herangezogen werden; es müßte denn sein, daß auch hierfür die Annahme sich bestätigt, daß primäre Addition an das Carbonyl erfolgt. Staudinger[1]) hat für ein primäres Additionsprodukt von Oxalylchlorid an Zimtaldehyd Formel I aufgestellt.

I



II



Für den Fall, daß die Einwirkung zu einem 1,4-Chlorid führt, wäre ein derartiges Produkt nach II zu formulieren.

Es scheint mir aber durchaus nicht unwahrscheinlich, daß hier sich die Vorgänge analog abspielen, wie sie im Vorangehenden für die Einwirkung von Phosphorpentachlorid begründet worden sind und daß sich primär Oxalylchlorid, vielleicht mit einer Nebenvalenz eines Sauerstoffatoms, an die Carbonylgruppe anlagert und erst sekundär unter Abstoßung des einen Chloratoms nach dem Kohlenstoffatom ein Produkt nach der obigen Formulierung entsteht, das weiterhin in CO und CO_2 zerfällt. Das gleiche gilt für die Einwirkung von Phosgen und Thionylchlorid, mit denen sich ebenfalls der Ersatz von CO gegen CCl_2 bzw. —CH:CH.CO— gegen —CHCl.CH:CCl— erreichen läßt.[2])

Nachdem somit auch für Phosphorpentachlorid und Oxalylchlorid die Bildung von 1,4-Additionsprodukten aus den aromatischen ungesättigten Ketonen nachgewiesen ist, bleiben als Addenden, welche die CO-Gruppe bevorzugen, nur die Derivate des Ammoniaks und teilweise wenigstens die Ketene und magnesiumorganischen Verbindungen, die letzteren aber in ganz untergeordneter und praktisch nicht verwertbarer Menge. Tatsächlich fehlt bis heute eine Methode, um symmetrische Ketone, wie

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3967 (1909).

[2]) Vgl. Staudinger a. a. O. und diese Annalen 374, 66 (1910).

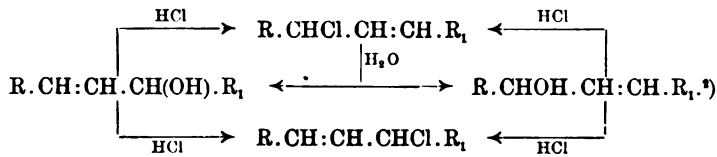
Digitized by Google

Dibenzalaceton, an der CO-Gruppe abzubauen, während Derivate der asymmetrisch gebauten Ketone bereits in den Ketochloriden vorliegen und auch durch die Umsetzungen dieser Chloride leicht erhalten werden können.

II. Über Umsetzungen ungesättigter Halogenverbindungen.

Die in den früheren Arbeiten mitgeteilten Reaktionen der Ketochloride sind teils Additionen an die Äthylenbindungen, teils, und zwar in ihrem interessanteren Teil, Umsetzungen der Halogenatome. Von diesen letzteren sollen die Erscheinungen, die mit der Bildung farbiger Komplexe zusammenhängen, einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben, die sich mit der Leitfähigkeit dieser Verbindungen beschäftigt; hier sollen nur die eigentlichen Austauschreaktionen behandelt werden.

Charakteristisch ist für sie eine Erscheinung, die fast gleichzeitig auch von anderer Seite beobachtet worden ist.[1]) Danach können bei α,β-ungesättigten Alkoholen und Halogenalkylen Austauschreaktionen auch in der Weise erfolgen, daß der neu eintretende Substituent unter Schiebung der doppelten Bindung an das β-Kohlenstoffatom tritt.



[1]) Berichte von Roux-Bertrand fils, 3. Serie Nr. 1, Grasse 1910. Über einen interessanten Versuch einer theoretischen Deutung der Umlagerung auf allgemeinerer theoretischer Grundlage vgl. Finkelstein (Naturforscherversammlung zu Karlsruhe 1911, Verhandlungen II, 176).

[2]) Inwieweit die Konkurrenz beider Reaktionen von den verschiedenen in Betracht kommenden Faktoren, vor allem auch von der Natur der substituierenden Gruppen abhängt, wird vorläufig mit Absicht nicht berührt werden. Es soll das in anderem Zusammenhang in einer späteren Arbeit geschehen.

Digitized by Google

Bei der Deutung der Umsetzung der Ketochloride lag eine gemeinsame Schwierigkeit bis jetzt auch darin, daß beide Halogenatome gleichartig gebunden angenommen werden mußten (I und Ia), während nur eines sich an den Umsetzungen beteiligte. Nach der neuen Formulierung (II und IIa) ist die Bindung beider Halogenatome von vornherein eine prinzipiell verschiedene.

I
$C_6H_5.CH{:}CH.CCl_2.C_6H_5$,

Ia
$C_6H_5.CH{:}CH.CCl_2.CH{:}CH.C_6H_5$,

II
$C_6H_5.CCl{:}CH.CHCl.C_6H_5$,

IIa
$C_6H_5.CH{:}CH.CCl{:}CH.CHCl.C_6H_5$.

Das eine zeigt eine im Benzylchlorid nur angedeutete Reaktionsfähigkeit durch die Nachbarschaft der ungesättigten Kette in kontinuierlicher Steigerung. Das zweite Chloratom steht an einem doppelt gebundenen Kohlenstoff und dokumentiert in seiner Reaktionsträgheit eine allgemeine Erfahrung. Sein Einfluß auf das übrige Molekül scheint sich sogar dadurch bemerkbar zu machen, daß es die ungesättigte Kette in ihrer Wirkung abschwächt. Wenigstens fand sich in dem einzigen Fall, wo auf einem komplizierten Umweg sein Ersatz gegen Wasserstoff gelungen ist,

$$Cl.C_6H_4.CH{:}CH.CH{:}CH.CHCl.C_6H_4Cl$$ [1]),

die Reaktionsfähigkeit des anderen Halogenatoms in jeder Richtung erheblich gesteigert.

Noch eine andere Schwierigkeit, die mit der Additionsfähigkeit der Äthylenbindungen zusammenhängt, löst die neue Formel der Ketochloride von selbst. In den Chloriden der Dibenzalacetone (IIa) sind beide Äthylenbindungen nicht mehr gleich; es wird verständlich, daß sie sich bei der Aufnahme von Halogen verschieden verhalten [2]),

[1]) Vgl. Abschnitt 3. Vermutlich treten hier die gleichen Einflüsse auf das konjugierte System zutage, die nach den Untersuchungen von Auwers und Eisenlohr auch in den optischen Konstanten zum Ausdruck kommen. Vgl. dazu auch Staudinger, diese Annalen **384**, 52 (1911).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2979 (1906).

Digitized by Google

im Gegensatz zu denen der symmetrisch gebauten Ketone. Da das Ketochlorid des Benzalacetophenons Halogen überhaupt nur schwierig aufnimmt[1]), scheint allgemein durch das eine Chloratom die Additionsfähigkeit der einen Doppelbindung herabgesetzt, und den leicht entstehenden Additionsprodukten in der Dibenzalacetonreihe entspricht die folgende Formel

$$C_6H_5.CHBr.CHBr.CCl:CH.CHCl.C_6H_5.$$

1. Die Konstitution der sog. Chlorcarbinole und ihrer Methyläther.

Die Ketochloride reagieren rasch, teilweise momentan mit Wasser und Methylalkohol; dabei wird das eine Chloratom gegen Hydroxyl bzw. Methoxyl ersetzt. Es entstehen die früher „Chlorcarbinol" und „Chlormethyläther" genannten Verbindungen; mit Salzsäure werden die Ketochloride glatt zurückgebildet. Die bisherige Deutung dieser Umsetzungen nahm in Verbindung mit der früheren Formulierung der Chloride als das Nächstliegende einen direkten Austausch von Chlor und Hydroxyl bzw. Methoxyl an:

$$C_6H_5.CH:CH.CCl_2.CH:CH.C_6H_5 \underset{HCl}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} C_6H_5.CH:CH.CCl(OH).CH:CH.C_6H_5.$$

Die ohne Analogie dastehende Beständigkeit von Hydroxyl neben Chlor fand eine befriedigende Erklärung in dem besonderen Charakter dieser vierten Kohlenstoffvalenz, der z. B. auch in der ausgesprochenen Salznatur der Ketochloride zum Ausdruck kommt. Schwer verständlich war das Fehlen beständiger Carbinole und ihrer Äther bei Ketonen vom Typus des Benzophenons, trotz des, wenn auch nur schwach ausgeprägten Salzcharakters der zugehörigen Chloride.

Die angenommene Konstitution dieser Verbindungen ist aus Gründen, die in der Einleitung besprochen sind,

[1]) Diese Annalen **374**, 132 (1910).

Digitized by Google

unsicher geworden und zunächst unabhängig von den Beziehungen zu den Chloriden geprüft worden. Nach mancherlei Irrwegen ergab sich eine relativ einfache experimentelle Lösung. Zunächst lassen sich die Methyläther mit Permanganat in Acetonlösungen recht glatt oxydieren und geben sämtlich als charakteristisches Spaltstück Methyläthermandelsäure: $C_6H_5.CH(OCH_3).COOH$. Den verschiedenen Typen der Ketone entsprechen daher die folgenden Formeln der Chlormethyläther:

$C_6H_5.CO.CH:CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CCl:CH.CH(OCH_3).C_6H_5$,

$C_6H_5.CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.CCl:CH.CH(OCH_3).C_6H_5$,

$C_6H_5.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CCl:CH.CH:CH.CH(OCH_3).C_6H_5$ [1]),

$[C_6H_5.CH:CH.CH:CH]_2.CO \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CCl:CH.CH:CH.CH(OCH_3).C_6H_5$.[2])

Auf die Carbinole hat sich diese Methode nicht übertragen lassen.[3]) Wir mußten die Doppelbindungen zunächst durch Wasserstoffaddition festlegen, was sich durch eine Modifikation der schönen Skitaschen Methode erreichen ließ, und haben in dem einen speziell untersuchten Fall, dem Derivat des Dibenzalacetons, das Hydrierungsprodukt mit dem Alkohol des 1,5-Diphenylpentanons-1 identifiziert:

$C_6H_5.CH:CH.CCl:CH.CH(OH).C_6H_5$ und $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$ $\rightarrow$ $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OH).C_6H_5$.

Die Carbinole sind also β- bzw. δ-Chlorsubstitutionsprodukte des Benzalacetophenonalkohols und des Cinnamylidenacetophenonalkohols:[4]) [5])

$C_6H_5.CH:CH.CH(OH).C_6H_5$ und $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CH(OH).C_6H_5$.

---

[1]) Vgl. den speziellen Teil.

[2]) Diese Annalen **374**, 86 (1910).

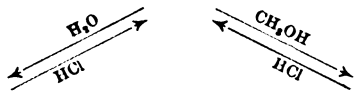
[3]) Über die Gründe vgl. im speziellen Teil.

[4]) Es scheint mir daher nicht angebracht, die Verbindungen weiterhin als Chlorcarbinole und Chlormethyläther zu bezeichnen, da die Beziehungen zu den betreffenden Ketonen, aus denen sie erhalten werden, z. B. bei den Abkömmlingen des Dibenzalacetons,

Digitized by Google

Ketochloride, Carbinole und Methyläther sind demnach analog konstituiert und die Übergänge der drei Verbindungen sind tatsächlich einfache Austauschreaktionen:

$$C_6H_5.CH{:}CH.CCl{:}CH.CHCl.C_6H_5$$



$$C_6H_5.CH{:}CH.CCl{:}CH.CH(OH).C_6H_5 \xrightarrow{CH_3OH} C_6H_5.CH{:}CH.CCl{:}CH.CH(OCH_3).C_6H_5.$$ [1])

Eine einzige noch mögliche Komplikation läßt sich an Hand der vorliegenden Tatsachen ausschließen. Es ist vor einiger Zeit beobachtet worden, daß ähnliche Übergänge auch zwischen Cinnamylchlorid und Phenylallylalkohol bestehen [2]):

$$C_6H_5.CH{:}CH.CH_2Cl \rightleftarrows C_6H_5.CH(OH).CH{:}CH_2$$

und die gleichen anormalen Substitutionen spielen tat-

---

nur noch in der Darstellung, aber nicht mehr in der Struktur zum Ausdruck kommen. Da die rationelle Benennung eine außerordentlich weitläufige wird — sie ist teilweise im experimentellen Teil angewendet — so möchte ich vorschlagen, die Alkohole von den zugehörigen Ketonen abzuleiten. Sie wären also als Benzalacetophenonalkohol bzw. Cinnamylidenacetophenonalkohol zu bezeichnen. Allerdings wird mit Acetophenonalkohol auch Benzoylcarbinol bezeichnet. Schwieriger dürfte es sein, für den Rest $C_6H_5.CH{:}CH.CH.R$ eine Benennung zu finden, welche die Beziehungen zu dem Keton sofort zum Ausdruck bringt, und darauf die Nomenklatur zu gründen.

[5]) [Zu S. 251.] Für die Frage nach der Konstitution der gefärbten Hydrochloride der ungesättigten Ketone sind die Carbinole demnach ohne Bedeutung, vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2695 (1907) und Kauffmann, Valenzlehre, S. 471 und 547 (Stuttgart 1911).

[1]) Entsprechend konstituiert sind auch die Carbinole und Methyläther, welche bei den Abkömmlingen des Dianisalacetons auch aus dem Dichloradditionsprodukt des Ketochlorids erhalten wurden [diese Annalen **374**, 47 (1910)].

$CH_3O.C_6H_4.CHCl.CHCl.CCl{:}CH.CH(OH).C_6H_4.OCH_3$ und
$CH_3O.C_6H_4.CHCl.CHCl.CCl{:}CH.CH(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$.

[2]) a. a. O.

Digitized by Google

sächlich in der Chemie der Ketochloride eine Rolle. Ihnen entspräche die folgende Beziehung zwischen Chlorid und Methyläther:

$C_6H_5.CH:CH.CCl:CH.CHCl.C_6H_5 \longrightarrow$
$C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CCl.CH:CH.C_6H_5$,

die aber nur für die Derivate des Dibenzalacetons und Dicinnamylidenacetons identische Körper ergibt. Bereits beim Benzalacetophenon führt sie zu Konsequenzen, die durch die Ergebnisse der Oxydation widerlegt sind:

$C_6H_5.CCl:CH.CHCl.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CCl(OCH_3).CH:CH.C_6H_5$.

Es fehlt aber jeder Grund, in beiden Fällen mit einem verschiedenen Verlauf der Reaktion zu rechnen.[1])

Der Übergang Chlorid → Carbinol ist früher auch quantitativ nach der Seite seiner Geschwindigkeit untersucht worden[2]), um ein vergleichbares Maß für die chemische Reaktionsfähigkeit der einzelnen Chloride zu gewinnen. Soweit sich die Schlußfolgerungen auf den Einfluß von Kernsubstitution und Art der konjugierten Kette beziehen, werden sie durch die veränderte Konstitutionsformel nicht berührt; nur wird das Vergleichsmaterial homogener, da jetzt auch bei den Abkömmlingen der symmetrischen Ketone die Äthylenbindungen in fortlaufender konjugierter Kette angeordnet sind. Dagegen verlangt die Beziehung der ganzen Reihe in gewissem Sinne eine Neuorientierung auf das Benzylchlorid als Muttersubstanz. Wir fanden damals seine Reaktionsfähigkeit bei der von uns benutzten Methode nur äußerst gering; Ersatz von Wasserstoff durch Chlor änderte daran nur wenig, wohl aber die Einführung der zweiten Phenylgruppe im Diphenylchlormethan[3]); an dieses

[1]) Unsymmetrisch substituierte Dibenzalacetone werden eine ganz exakte Entscheidung erlauben.

[2]) Straus und Hüssy, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2169 (1909).

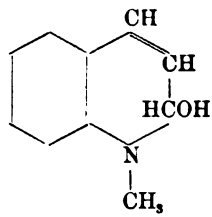
[3]) Die gleichen Schlüsse sind dann neuerdings auch von Staudinger (Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1640 [1911]) aus der Einwirkung von Metallen gezogen worden. Die dort betonte Beziehung der Säurechloride zu diesen Reaktionen ist von uns stets früher in dem gleichen Sinn interpretiert worden (vgl. z. B. Ber. d. d. chem.

Digitized by Google

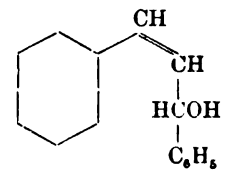
schließen sich daher die Ketochloride direkt an durch Ersatz eines Phenylkerns gegen ungesättigte konjugierte Ketten mit endständiger Phenylgruppe. Dabei sei erneut daran erinnert, daß ihre Wirkung durch das zweite Chloratom herabgesetzt ist (vgl. S. 249)

Die neue Strukturformel läßt endlich die Ähnlichkeit im Bau der Carbinole (II) und der Pseudobasen der Chinolinjodalkylate (I), der sogenannten Cyclaminole, klar hervortreten.[1])

I



II



Beide zeigen in den Reaktionen ihres Hydroxyls überraschende Ähnlichkeit, vor allem in der leichten Bildung von Äthern und dimolekularen Anhydriden, und es erscheint recht wahrscheinlich, daß sich noch weitere Parallelen ergeben werden, wenn die Carbinole unter diesem neuen Gesichtspunkt bearbeitet werden. Auch der Unterschied bei der Einwirkung von Säuren, wobei in dem einen Fall sofortige Umlagerung des Chlorids zu dem echten Salz erfolgt, ist nicht von so prinzipieller Bedeutung, wie es im ersten Augenblick erscheint; darauf wird später zurückzukommen sein.

Nur eine einzige Reaktion ist mit den neuen Formeln

Ges. **42**, 2171 [1909] und diese Annalen **370**, 333 [1909]), nur wurde die Erklärung ihrer Reaktionsfähigkeit als Additionsreaktion der CO-Gruppe als bekannt vorausgesetzt und nicht weiter hervorgehoben. (Vgl. z. B. Werner, Lehrbuch der Stereochemie S. 412.)

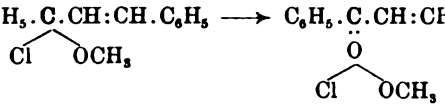
[1]) Vgl. Decker, Journ. prakt. Chem. **84**, 220 (1911). Die Stickstoffbrücke scheint hierbei eine nicht unwesentliche Rolle zu spielen, denn die Reaktionsfähigkeit der Pseudobasen der Chinolinreihe wird erst bei den Carbinolen mit längerer konjugierter Kette völlig erreicht. Darauf deutet übrigens auch ein Vergleich der Acridole mit dem Benzhydrol hin.

Digitized by Google

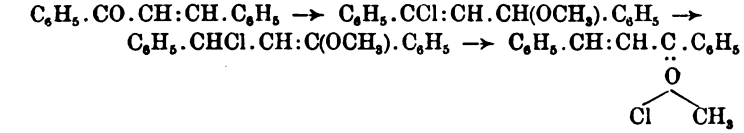
schwer zu deuten: die Verseifung der Chlorcarbinole und ihrer Methyläther zu den Ketonen, die außerordentlich leicht und glatt erfolgt, wenn sie in Alkohol- oder Eisessiglösung bei Gegenwart geringer Mengen Mineralsäuren erwärmt werden.

$$C_6H_5.CCl{:}CH.CH(OR).C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH{:}CH.C_6H_5.$$

Da in einigen Fällen dieser Übergang als eine Umwandlung der Methyläther in fester krystallisierter Form auftritt, ist früher[1]) daran gedacht worden, daß ein Oxoniumchlorid als Zwischenstufe auftreten könne[2]):



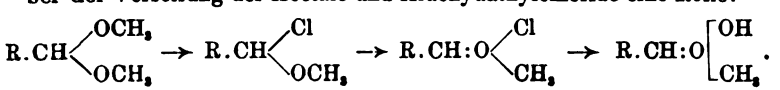
Solange es sich um Derivate des Benzalacetophenons mit gleichartig substituierten Phenylkernen handelt, wäre mit dieser Erklärung auch bei der jetzigen Formulierung zu rechnen, wenn man intermediär eine durchaus mögliche Schiebung der Doppelbindungen annimmt:



Wir haben uns aber überzeugt, daß auch bei ungleichartiger Substitution, also Verschiedenheit beider Kerne, *ausschließlich* dasjenige Keton bei der Verseifung entsteht, aus dem das Chlorid dargestellt wurde; und aus dem gleichen Grunde ist die Erklärung auf die analogen Vorgänge beim Dibenzalaceton nicht anwendbar. Die Reaktion muß aber bei den verschiedenen Ketonen gleichartig verlaufen. Es ist daran festzu-

[1]) Diese Annalen 374, 136 (1910).

[2]) Derartige Zwischenprodukte spielen vermutlich allgemein bei der Verseifung der Acetale und Aldehydäthylchloride eine Rolle:



Digitized by Google

halten, daß bei der Verseifung der Sauerstoff an Stelle des Chlors tritt, nicht umgekehrt, das Chlor zu der sauerstoffhaltigen Gruppe.

Man könnte noch an folgende Möglichkeit denken: Verliefe in dem hydroxylhaltigen Medium die Einwirkung der Säure auch nur zu einem kleinen Betrage der bereits erwähnten Umwandlung des Phenylallylalkohols in Cinnamenylchlorid analog, so müßte ein echtes Ketochlorid entstehen, das zu Keton verseift werden könnte:

$$C_6H_5.CCl{:}CH.CH(OCH_3).C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CCl_2.CH{:}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CO.CH{:}CH.C_6H_5.$$

Da der Zustand einer alkoholischen Chloridlösung als bewegliches Gleichgewicht aufgefaßt werden muß, wären damit die Bedingungen zu einer schließlich quantitativen Umwandlung in das Keton gegeben.

Zu einer endgültigen Klarlegung der merkwürdigen Reaktion, vor allem auch mit Rücksicht auf ihre eventuelle allgemeinere Bedeutung, muß zunächst weiteres experimentelles Material beigeschafft werden.

2. Über die wechselseitige Umwandlung ungesättigter Ketone.[1])

Wird der Methyläther des β-Chlor-cinnamylidenacetophenonalkohols[2]) energisch mit Methylatlösung gekocht, so gibt er schließlich das Halogen quantitativ ab; allerdings ist zur Vollendung der Reaktion mit z. B. einprozentigem Methylat 2—3tägiges Kochen notwendig. Das Chlor wird nicht als Salzsäure abgespalten, sondern gegen die Methoxylgruppe ausgetauscht, trotzdem es an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom steht. Es handelt sich auch nicht um eine einfache Substitution[3]);

[1]) Vgl. den Vortrag auf der Versammlung der Naturforscher und Ärzte, Karlsruhe 1911 (Verh. II S. 173).

[2]) Zur Nomenklatur vgl. die vorangehende Abhandlung.

[3]) Die Reaktion hat zu der ganzen Neubearbeitung des Gebietes den Anstoß gegeben (vgl. die Einleitung). Die Angreifbarkeit des zweiten Chloratoms wurde bei quantitativen Versuchen zuerst beobachtet und sollte der früheren Formulierung folgend zu einer Darstellung des Acetals des Dibenzalacetons ausgebaut werden.

Digitized by Google

die Methoxylgruppe tritt in α-Stellung zum Phenylkern, zu der bereits vorhandenen. Als Reaktionsprodukt entsteht das Acetal des Cinnamylidenacetophenons, das durch Mineralsäuren äußerst leicht zu dem Keton verseift wird. Berücksichtigt man die Darstellung des Methyläthers, so stellt die ganze Reaktionsfolge eine Umwandlung von Dibenzalaceton in Cinnamylidenacetophenon dar, die in allen ihren Zwischenstufen mit fast quantitativer Ausbeute verläuft.

$C_6H_5.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CHCl.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CH(OCH_3).CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$.

Nach den Erfahrungen bei der Verseifung der Methyläther[1]) ist die Stellung der beiden Methoxylgruppen in der als Acetal angesprochenen Verbindung durch den Übergang zum freien Keton nicht ausreichend begründet. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht zwar Phenylglyoxylsäure $C_6H_5.CO.COOH$, aber das Acetal der Säure, das primär vorhanden sein müßte, ist nicht zu fassen, und da die Säure, wenn auch in geringerer Menge, unter den Oxydationsprodukten des freien Ketons auftritt, wäre der Nachweis notwendig, daß während der Oxydation eine Verseifung des Dimethoxykörpers nicht eingetreten sein kann. Wir haben daher den Körper in alkoholisch-alkalischer Lösung, also unter Bedingungen, die schon nach der Darstellung eine Umlagerung ausschließen, mit Palladium reduziert; er nimmt dabei 4 Atome Wasserstoff auf; das gesättigte Hydrierungsprodukt zeigt Acetaleigenschaften und wird von Säuren zu 1,5-Diphenylpentanon verseift.

$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Acetale dieser Klasse ungesättigter Ketone sind bis jetzt nicht bekannt und die aufgefundene Reaktion bildet vorläufig den einzigen Weg zu ihrer Darstellung. Wir haben vorläufig vergeblich versucht, sie nach einer der

[1]) Vgl. die vorangehende Abhandlung.

Digitized by Google

üblichen Methoden aus den Ketonen selbst zu erhalten[1]); doch sollen die Versuche vor allem an Ketonen mit besonders reaktionsfähigem Carbonyl wiederholt werden.

Der Übergang des chlorsubstituierten Methyläthers in das Acetal kann wohl mit Sicherheit auf zwei Vorgänge zurückgeführt werden, deren erster in einer Schiebung der Äthylenbindung unter dem Einflusse des Methylats besteht:

$$C_6H_5.CH(OCH_3).CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_5 \longrightarrow [C_6H_5.C(OCH_3){:}CH.CHCl.CH{:}CH.C_6H_5]$$

$$C_6H_5.C(OCH_3){:}CH.CH(OCH_3).CH{:}CH.C_6H_5\ (II) \qquad C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5\ (I).$$

Dabei entsteht ein substituiertes Cinnamenylchlorid, dessen Halogenatom, nach den Beziehungen der Ketochloride zum Benzylchlorid zu schließen, sehr reaktionsfähig sein dürfte. Sein Übergang in das Acetal entspricht der Bildung des Methyläthers des α-Phenylallylalkohols aus dem Cinnamenylchlorid selbst.

Ob dabei in geringem Betrage auch eine normale Substitution stattfindet, wie sie auch die Bildung der Phenylallylalkoholabkömmlinge begleitet, ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden. Sie müßte zu einem Dimethoxylderivat II führen, das in den öligen Nebenprodukten enthalten sein könnte, die sich in einem Betrag von höchstens 20 Proz. bilden und nicht zu Keton verseifbar sind. Versuche, die erste Reaktionsstufe experimentell festzuhalten, sind erfolglos geblieben, offenbar weil die Schiebung der Doppelbindung erst unter Bedingungen eintritt, bei denen das Chlorid momentan weiter reagieren dürfte.

---

[1]) Unsere Erfahrungen hierüber stimmen nach einer freundlichen Privatmitteilung mit den Beobachtungen von Hrn. Geh.-Rat Claisen überein.

Über einen möglichen andersartigen Verlauf der Einwirkung von Orthoameisensäureäther, der schwieriger eintreten und dadurch den bisherigen Mißerfolg begründen könnte, vgl. S. 245, Note 3.

Digitized by Google

Die Verseifung des Acetals führt ausschließlich zu Cinnamylidenacetophenon. Von vornherein mußte damit gerechnet werden, daß ein Vorgang, wie er in der vorangehenden Abhandlung für die Verseifung des chlorierten Methyläthers zu Dibenzalaceton in Erwägung gezogen wurde, aus dem Acetal den Methyläther zurückbilden könnte; dann mußte ein Gemisch der beiden Ketone bei der Verseifung entstehen.

$$C_6H_5 . C(OCH_3)_2 . CH{:}CH . CH{:}CH . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . CO . CH{:}CH . CH{:}CH . C_6H_5$$
$$\downarrow HCl$$
$$C_6H_5 . C(OCH_3){:}CH . CHCl . CH{:}CH . C_6H_5$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5 . CH(OCH_3) . CH{:}CCl . CH{:}CH . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . CH{:}CH . CO . CH{:}CH . C_6H_5 .$$

In allen bisher untersuchten Fällen führt aber die Verseifung der Methyläther und der Acetale zu vollkommen einheitlichen, aber verschiedenen Ketonen.

Die Überführung eines Dibenzalacetons in das zugehörige Cinnamylidenacetophenon kann zunächst auf kernsubstituierte Ketone ausgedehnt werden; sie dürfte außer zur Darstellung der Acetale hier auch praktische Bedeutung für die Darstellung der Ketone selbst erhalten, da substituierte Zimtaldehyde oft unerwartet schwer zugänglich sind. Die Reindarstellung der Ketochloride ist häufig nicht nötig, die Bildung von Methyläther und Acetal kann in einer Operation erfolgen und auch auf die Isolierung des Acetals kann verzichtet werden. Im experimentellen Teil ist die Umlagerung noch mit den p-dichlorsubstituierten Ketonen durchgeführt, wo sie auch zuerst beobachtet wurde.

Ohne weiteres kann die Reaktion weiterhin auf die Methyläther der β-Chlorbenzalacetophenonalkohole übertragen werden, da sie die gleiche Anordnung der reagierenden Atomgruppen enthalten:

$$C_6H_5 . CO . CH{:}CH . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . CCl{:}CH . CH(OCH_3) . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . CH{:}CH . C(OCH_3)_2 . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . CH{:}CH . CO . C_6H_5 .$$

Digitized by Google

Nur ist das durch Umlagerung entstandene Keton mit dem ursprünglich verwendeten identisch, solange die endständigen Phenylkerne gleich sind. Versuche von Hrn. Blankenhorn an ungleichartig substituierten Ketonen haben inzwischen ergeben, daß in diesem Fall ebenfalls neue Ketone entstehen, die durch die gleiche Reaktion in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt werden können.[1])

$$R.CO.CH{:}CH.R^1 \rightarrow R.CCl{:}CH.CHCl.R^1 \rightarrow R.CCl{:}CH.CH(OCH_3)R_1 \rightarrow R.CH{:}CH.C(OCH_3)_2.R^1 \rightarrow R.CH{:}CH.CO.R^1 \rightarrow R.CHCl.CH{:}CCl.R^1 \rightarrow R.CH(OCH_3).CH{:}CCl.R^1 \rightarrow R.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.R^1 \rightarrow R.CO.CH{:}CH.R^1.$$

In dem Methyläther aus dem Ketochlorid des Cinnamylidenacetophenons steht das Halogen in δ-Stellung zur Methoxylgruppe. Beide Stufen, aus denen sich die Umlagerung zusammensetzt, verlaufen in genau gleicher Weise auch über diese längere ungesättigte Kette hinweg, und es entsteht zunächst das gleiche Acetal, das aus Dibenzalaceton erhalten worden ist.

$$C_6H_5.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CCl{:}CH.CH{:}CH.CH(OCH_3).C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.C(OCH_3)_2.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO.C_6H_5.$$

Für die Beziehungen des ursprünglichen zu dem durch die Umlagerung entstehenden Keton gelten hier die gleichen Überlegungen wie in der Reihe der Benzalacetophenone (vgl. oben), und die Folgerungen für ungleichartig substituierte Ketone haben sich in gleicher Weise experimentell bestätigen lassen.

Damit wird es möglich, die Reaktion auch auf das Ketochlorid des Dicinnamylidenacetons und den daraus entstehenden δ-Chlormethyläther[2]) anzuwenden. Es entsteht ein schön krystallisierendes Acetal und daraus ein

---

[1]) Auch der Zimtaldehyd schließt sich den ungleich substituierten Benzalacetophenonen an und ist nach bereits abgeschlossenen Versuchen von Herrn Berkow in Phenylvinylketon umzulagern, das auf diese Methode leicht zugänglich geworden ist.

[2]) Diese Annalen **374**, 78 (1910).

Digitized by Google

prachtvoll goldgelbes Keton, das durch die Länge seiner Doppelbindungskette interessant ist und auf bisher bekannten Wegen kaum zu erhalten sein dürfte. Es ist als Diphenyl-nona-tetrenon zu bezeichnen.

$C_6H_5.CH{:}CH.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$

$\longrightarrow C_6H_5.CHCl.CH{:}CH.CH{:}CCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$

$\longrightarrow C_6H_5.CH(OCH_3).CH{:}CH.CH{:}CCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$

$\longrightarrow C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.CH{:}CH.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$

$\longrightarrow C_6H_5.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5.$

Das früher beschriebene Chlorcarbinol ist ein δ-Chlorsubstitutionsprodukt des zugehörigen Alkohols.

Wie weit diese Reaktionsfolgen auch auf aliphatische und cyclische Ketone übertragen werden können, wird davon abhängen, inwieweit der anormale Austausch bei Allylchloriden an das Vorhandensein von Phenylgruppen als Ende der ungesättigten Kette gebunden ist.[1]) Bis jetzt liegen analoge Beobachtungen an rein aliphatischem Material nur über die Umwandlung vom Geraniol in Linalool vor.[2])

3. Über den Alkohol des p,p-Dichlor-cinnamyliden-acetophenons.

Nachdem die Chlorcarbinole ungesättigter Ketone als β- bzw. δ-chlorsubstituierte Benzalacetophenonalkohole und Cinnamylidenacetophenonalkohole erkannt waren, war es wünschenswert, auch die zugrunde liegenden chlorfreien Alkohole

$C_6H_5.CH(OH).CH{:}CH.C_6H_5$ und

$C_6H_5.CH(OH).CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5$

kennen zu lernen.

Eine direkte Reduktion der Ketone in dieser Richtung ist nicht gelungen und nach den bisherigen Erfahrungen auch unter veränderten Bedingungen schwerlich zu erreichen. Einen anderen Weg hat Kohler[3])

[1]) Versuche in dieser Richtung sind im Gang.

[2]) Berichte von Roux-Bertrand fils, a. a. O.

[3]) Am. chem Journ. 31, 642 (1904).

Digitized by Google

wenigstens für die Alkohole der Benzalacetophenone in der Einwirkung von Magnesiumbrombenzol auf Zimtaldehyd vorgeschlagen und danach auch den Alkohol des Benzalacetophenons, wenn auch nicht in reinem Zustand, erhalten. Die Methode hat uns bis jetzt zur Darstellung reiner Verbindungen keine guten Resultate geliefert; ihre Übertragung auf die Alkohole der Cinnamylidenacetophenone verbietet sich von selbst, da schon die doppelt ungesättigten Aldehyde nur schwer erhältlich sein dürften.

Das Ziel ist schließlich auf einem ziemlich weiten Umweg erreicht worden, der aber zur Verallgemeinerung geeignet sein dürfte, und der in einem Abbau der chlorsubstituierten Verbindungen besteht. Obwohl die Versuche bisher nur in einem einzigen Fall, bei den Abkömmlingen des p,p-Dichlorcinnamylidenacetophenonalkohols, durchgeführt sind, und obwohl die Untersuchung der Verbindungen noch manche Lücke aufweist, sollen doch die einzelnen Etappen des Weges bereits jetzt besprochen werden, weil sie sich aufs engste an die Reaktionen anschließen, die in den vorangehenden Abschnitten behandelt sind. Normale und anormale Substitutionsvorgänge treiben dabei ein so wechselvolles Spiel, daß wir es für notwendig hielten, fast alle einzelnen Etappen durch die Oxydation der entstandenen Verbindungen zu kontrollieren.

Es läßt sich nicht vermeiden, daß bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln auf die chlorsubstituierten Verbindungen zunächst die Gruppe in reaktionsfähiger Bindung eliminiert wird:

$$Cl.C_6H_4.CH{:}CH.CO.CH{:}CH.C_6H_4.Cl \longrightarrow$$

$$Cl.C_6H_4.CHX.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4.Cl \longrightarrow$$

(X = Cl, OH, OCH_3.) $$Cl.C_6H_4.CH_2.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4.Cl.$$

Wir haben die besten Resultate ursprünglich mit den Methyläthern erhalten, neuerdings[1]) aber gefunden,

[1]) Nach Versuchen von Hrn. Lembercier.

Digitized by Google

daß auch die Ketochloride direkt verwendet werden können. Das geeignete Reduktionsmittel ist, genau wie bei den Derivaten des Triphenylmethyls, Eisessig und Zinkstaub. Die Reaktionsbedingungen müssen nur derart gewählt werden, daß sie tunlichst die Reduktion begünstigen auf Kosten der Verseifung zu Dibenzalaceton, welche die drei Derivate mit Eisessig allein erleiden.

Die Konstitution des erhaltenen Monochlorids wurde durch die Bildung von p-Chlorphenylessigsäure bei der Oxydation mit Permanganat sichergestellt. Das reaktionsträge Chloratom des Ketochlorids muß demnach noch vorhanden sein.

Dieses Monochlorid ist das Ausgangsmaterial für den Alkohol des Cinnamylidenacetophenons (I) und seinen Methyläther (II)

$$Cl.C_6H_4.CH_2.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4.Cl$$

$$\downarrow$$

$$[Cl.C_6H_4.CH{:}CH.CHCl.CH{:}CH.C_6H_4Cl]$$

$$Cl.C_6H_4.CHOH.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4Cl\ (I) \qquad Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4.Cl\ (II)$$

$$Cl.C_6H_4.CH{:}CH.CH(OCH_3).CH{:}CH.C_6H_4.Cl\ (III)$$

Der *Methyläther* entsteht wieder überraschenderweise direkt bei der Einwirkung von Natriummethylat. Seine Konstitution folgt aus der Bildung von p-Chlor-1-methoxy-phenylessigsäure, $Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).COOH$, bei der Oxydation mit Permanganat; die noch unbekannte Säure wurde mit einem auf dem üblichen Weg aus p-Chlormandelsäure synthetisierten Präparat identifiziert.

Die Reaktion ist völlig analog dem beschriebenen Übergang der β-chlorsubstituierten Methyläther in die Acetale[1]), und wie dort, ist ein isomeres, durch Schiebung der Doppelbindung entstandenes Chlorid als hypothetische Zwischenstufe anzunehmen. Es ist aber überraschend, um wieviel leichter in dem neuen Fall die Umsetzung

[1]) Vgl. die vorangehende Abhandlung.

Digitized by Google

erfolgt: sie ist bei halbstündigem Kochen mit 0,5 prozentigem Methylat bereits beendet. Da die Annahme begründet ist, daß das hypothetische Zwischenprodukt in beiden Fällen sehr rasch reagiert, so muß die Schiebung der Doppelbindung durch den Ersatz von Methoxyl gegen Wasserstoff erleichtert worden sein.

Der Methyläther ist stets von einem Isomeren in wechselnder, aber stets untergeordneter Menge begleitet, dessen Abtrennung viel Mühe verursacht hat. Obwohl bis jetzt seine Umsetzungen zu den gleichen Derivaten führten, haben wir die Methoxy-phenylessigsäure unter seinen Oxydationsprodukten nicht auffinden können; vermutlich wird es durch normale Substitution aus dem isomerisierten Chlorid gebildet (= III).

Das freie *Carbinol* (I) entsteht aus dem Monochlorid in ganz ähnlicher Weise, wenn man seine Lösung in wäßrigem Aceton mit Natronlauge kocht. Doch sind die experimentellen Bedingungen recht subtiler Natur und die Ausbeuten daher keine sehr guten. Der Alkohol krystallisiert prächtig. Er zeigt beim Schmelzpunkt die typische Wasserabspaltung und Anhydridbildung, deren Eintreten durch kleine Verunreinigungen außerordentlich begünstigt werden kann; auch die leichte Ätherbildung mit Methylalkohol findet sich wieder. Da hierbei glatt der Methyläther II entsteht, vollkommen frei von dem Isomeren, das ihn bei der Darstellung aus dem Chlorid begleitet, so haben wir ausnahmsweise bei dem Carbinol von einem eigenen Konstitutionsbeweis durch Abbau absehen zu können geglaubt. Er wäre am einfachsten durch Oxydation zu dem Keton zu führen:

$$Cl.C_6H_4.CHOH.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4Cl \longrightarrow Cl.C_6H_4.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4Cl.$$

Das ist bis jetzt nicht gelungen; entweder wurde die ungesättigte Kette angegriffen, oder das Carbinol unverändert wiedergewonnen.

Das Carbinol zeigt also im wesentlichen die Reaktionen der chlorsubstituierten Verbindungen; nur ist es

Digitized by Google

in reinem Zustand beständiger. Es dürfte das damit zusammenhängen, daß hier eine Verseifung zu Keton nicht mehr möglich ist, durch die bei den Substitutionsprodukten Salzsäure gebildet und der Übergang in die Anhydride katalytisch ausgelöst werden kann.[1])

Carbinol und Methyläther lassen sich leicht in das gleiche Chlorid überführen, aus dem sie umgekehrt wieder glatt zurückgebildet werden können.

$Cl.C_6H_4.CH(OH).CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4.Cl$ $\quad$ $Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4.Cl$

$$Cl.C_6H_4.CHCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4.Cl$$
$$\uparrow PCl_5$$
$$Cl.C_6H_4.CH{:}CH.CH(OCH_3).CH{:}CH.C_6H_4.Cl.$$

Der praktisch brauchbarste Weg ist die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Methyläther.[2])

Ein einwandfreier Konstitutionsbeweis für das Chlorid läßt sich wieder nur aus den Spaltstücken seines Ozonids führen. Das eine Phenyl bildet p-Chlorbenzaldehyd und p-Chlorbenzoesäure, das andere findet sich mit einer Zweikohlenstoffkette verbunden als p-Chlor-mandelsäure und p-Chlor-benzoylcarbinol, die aus p-Chlor-phenylchloressigsäure und ihrem Aldehyd sekundär entstanden sind.[3])

$$Cl.C_6H_4.CHCl.COOH \longrightarrow Cl.C_6H_4.CH(OH).COOH$$
$$Cl.C_6H_4.CHCl.CHO \longrightarrow Cl.C_6H_4.CO.CH_2OH.$$

Die Übergänge der drei Verbindungen sind also zu formulieren wie in der chlorsubstituierten Reihe und erscheinen als normale Substitutionsvorgänge. Doch sei

---

[1]) Vgl. frühere Abhandlungen.

[2]) Die Trennung der beiden Isomeren ist dazu überflüssig, da das Chlorid auch aus dem zweiten Äther durch eine anormale Reaktion entsteht.

[3]) Vgl. die Oxydation der Ketochloride im speziellen Teil.

Digitized by Google

ausdrücklich betont, daß eine Täuschung hier in ähnlicher Weise noch möglich wäre, wie sie für den Übergang Ketochlorid ⟶ chlorsubstituierter Methyläther früher besprochen wurde[1]), und daß ihre Unwahrscheinlichkeit hier nicht mit gleicher Sicherheit bereits an Hand des vorhandenen Materials nachgewiesen werden kann.

Das neue Chlorid enthält nur noch das reaktionsfähige Halogenatom der Ketochloride und bildet so eine Art Gegenstück zu dem anderen Monochlorid.

$$Cl.C_6H_4.CHCl.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4Cl$$

$$Cl.C_6H_4.CH_2.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4Cl \qquad Cl.C_6H_4.CHCl.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4Cl.$$

Es ist ein sehr reaktionsfähiger und daher nicht leicht zu behandelnder Körper, der tief gefärbte Komplexe mit Metallchloriden bildet. Die Umsetzung mit Wasser, und auch, worauf vorläufig nur hingewiesen sei, die Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd, haben interessante Vergleiche mit dem Ketochlorid auch in quantitativer Richtung gestattet; beide weisen auf eine ganz beträchtlich gesteigerte Reaktionsfähigkeit des Halgenatoms hin, die also nur auf den Ersatz des Chlors in β-Stellung gegen Wasserstoff zurückgeführt werden kann.

Chlorid, Carbinol und Methyläther sind durch die gleiche prächtige Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure ausgezeichnet, die auf die Bildung eines gefärbten Sulfats hinweist. Der Farbton ist im Vergleich mit der chlorsubstituierten Verbindung nach Rot verschoben, das Fehlen des zweiten Chloratoms wirkt also bathochrom. Viel auffallender ist aber, daß diese gefärbten Lösungen sehr viel unbeständiger geworden sind und rasch in der Farbe umschlagen; und daß die gleiche Erscheinung bei der gleich gefärbten Lösung des Chlorids in Schwefeldioxyd wiederkehrt. Dafür fehlt bis jetzt eine ausreichende Erklärung.

[1]) Vgl. S. 252.

Digitized by Google

Der Methyläther des Cinnamylidenacetophenonalkohols läßt sich schließlich mit Eisessig und Zinkstaub zu einem Diphenylpentadien reduzieren, das als die eigentliche Muttersubstanz all der beschriebenen Verbindungen anzusehen wäre.

$$Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4Cl \longrightarrow Cl.C_6H_4.CH_2.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4.Cl.$$

Die angenommene Konstitution ist bis jetzt nur auf den analogen Verlauf der Reduktion in der Reihe der chlorsubstituierten Verbindungen gestützt; bei dem Parallelismus beider Reihen in allen übrigen Umsetzungen dürfte die Annahme aber berechtigt sein; sie wird jedoch nachgeprüft werden.

Wichtig ist unter den Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs, daß auch unter dem Einfluß der längeren konjugierten Kette die Wasserstoffatome der Methylengruppe ebensowenig beweglich geworden sind, wie beim Diphenylmethan und Diphenylpropen.[1])[2]) Darin bestätigt sich eine Erfahrung, auf die früher[3]) bereits hingewiesen wurde; zwischen der Beweglichkeit von Wasserstoffatomen und der Reaktionsfähigkeit sie ersetzender Halogenatome besteht kein Parallelismus. Wir fanden ein weiteres Beispiel in dem Verhalten des 9,9-Dichlorfluorens, dessen Halogenatome, mit der früher benutzten Methode gemessen, äußerst langsam sich umsetzen.[4])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3046 (1906).

[2]) Zur Feststellung benutzten wir eine demnächst zu veröffentlichende Reaktion, die wir einer freundlichen Mitteilung von J. Thiele verdanken; sie beruht in dem Auftreten violetter bis blauer Färbungen, wenn Körper mit reaktionsfähiger Methylengruppe in alkoholischer Lösung mit m-Dinitrobenzol und alkoholischem Kali zusammentreffen, und ist derart empfindlich, daß sie häufig einen geringen Aldehydgehalt im gewöhnlichen Alkohol verrät. Unter gleich gehaltenen Bedingungen gestattet sie Vergleiche auf Grund colorimetrischer Schätzung.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2182 (1909).

[4]) Über ähnliche Erfahrungen bei dem Vergleich von Diphenyl- und Diphenylenhalogenmethan vgl. Klinger, diese Annalen **390**, 370 (1912).

Digitized by Google

4. Über die Chlorobromide aus ungesättigten Ketonen.[1])

Die Chlorobromide sind durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf die Chlorcarbinole erhalten worden. Die Reaktion ist der Rückbildung der Ketochloride aus den Carbinolen nachgebildet; nachdem jetzt nachgewiesen ist[2]), daß es sich bei dem wechselseitigen Übergang dieser Verbindungen um normale Substitutionsvorgänge handelt, und daß beide daher analog gebaut sind, sind auch die Chlorobromide entsprechend zu formulieren: das Brom ersetzt das reaktionsfähige Chloratom der Ketochloride und die Bromide erscheinen als Abkömmlinge des Benzylbromids.

$$C_6H_5.CCl{:}CH.CH(OH).C_6H_5 \underset{H_2O}{\overset{HBr}{\rightleftarrows}} C_6H_5.CCl{:}CH.CHBr.C_6H_5$$

$$C_6H_5.CH{:}CH.CCl{:}CH.CH(OH).C_6H_5 \rightleftarrows C_6H_5.CH{:}CH.CCl{:}CH.CHBr.C_6H_5$$ [3])

Die Chlorobromide reagieren mit Wasser und Methylalkohol; es entstehen unter Austritt von einem Molekül Halogenwasserstoff halogensubstitutierte Alkohole der Benzal- bzw. Cinnamylidenacetophenone und ihre Methyläther, die mit den Umsetzungsprodukten der Ketochloride identisch sein sollten. Es ist aber früher bereits die überraschende Tatsache festgestellt worden, daß das austretende Molekül Halogenwasserstoff aus Chlor- und, allerdings überwiegend, Bromwasserstoff besteht, und daß dementsprechend die Reaktionsprodukte ein Gemenge der chlor- und bromsubstituierten Alkohole bzw. Methyläther darstellen.

Mit der neuen Formel der Chlorobromide (I und Ia)

---

[1]) Diese Annalen **370**, 315 (1909) und **374**, 122 (1910).

[2]) Vgl. Abschnitt 1.

[3]) Damit sind natürlich die Beziehungen nicht mehr aufrecht zu halten, die aus der früher angenommenen Konstitutionsformel der Chlorobromide für das Verhalten im Kern halogensubstituierter Triphenylmethylhalogenide gefolgert worden sind (vgl. a. a. O. S. 336 und 337).

Digitized by Google

steht diese Erscheinung zunächst im Widerspruch; denn nur das Bromatom ist in einer Form gebunden, die es Austauschreaktionen zugänglich macht. Austritt von Chlorwasserstoff und Entstehung bromsubstituierter Verbindungen setzt die Existenz einer strukturisomeren Form (II und IIa) voraus,

$C_6H_5.CCl:CH.CHBr.C_6H_5$ (I) $\rightleftarrows$ $C_6H_5.CHCl.CH:CBr.C_6H_5$ (II),

$C_6H_5.CH:CH.CCl:CH.CHBr.C_6H_5$ (Ia) $\rightleftarrows$

$C_6H_5.CH:CH.CHCl.CH:CBr.C_6H_5$ (IIa),

die durch einfache Schiebung der Doppelbindung und Wanderung eines Wasserstoffatoms entsteht. Das Verhalten der Chlorobromide bei den Austauschreaktionen ist nur so zu erklären, daß sie ein Gleichgewicht der beiden tautomeren Formen darstellen. Das quantitative Verhältnis beider Formen im Gleichgewicht wechselt, wie früher festgestellt wurde, bei den verschiedenen Ketonen, ist aber für den speziellen Fall eine charakteristische Konstante; wir fanden seinerzeit Form II am reichlichsten bei den Abkömmlingen des p,p-Dimethoxybenzalacetophenons, während das p,p-dichlorsubstituierte Keton umgekehrt ein Chlorobromid lieferte, das fast ausschließlich den Typus I darstellte.

Der Unterschied gegenüber den früher zur Erklärung der Erscheinung entwickelten Vorstellungen liegt also im wesentlichen darin, daß die beiden im Gleichgewicht anzunehmenden isomeren Formen als *Struktur*isomere aufzufassen sind, während sie bisher auf Grund der geltenden Konstitutionsformeln für die Ketohalogenide,

$C_6H_5.CH:CH.CClBr.C_6H_5$ und $C_6H_5.CH:CH.CClBr.CH:CH.C_6H_5$

als *valenz*isomere Formen angesprochen werden mußten.[1])

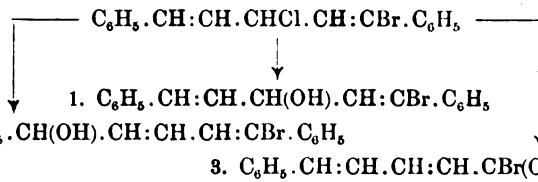
Solange die Kette $-CHX.CH:CX_1-$ von zwei

[1]) Die Indentität der früher auf zwei verschiedenen Wegen dargestellten Chlorobromide [vgl. diese Annalen **374**, 123 (1910)] verlangt auch die neue Formulierung, da hierfür nur Bedingung ist, daß beide Formen als tautomere, einerlei auf welcher Grundlage, ineinander übergehen können.

Digitized by Google

gleichartigen Resten begrenzt wird, wie bei den Derivaten gleichartig substituierter Benzalacetophenone, vermögen beide Auffassungen die Erscheinungen gleich gut zu erklären. Bei ungleichartiger Substitution, und dahin gehören die Derivate der Dibenzalacetone, ergeben sich gerade für die neue Auffassung Schwierigkeiten.

Einmal könnte ein Chlorobromid IIa bei Austauschreaktionen in dreierlei Weise reagieren:



Keines dieser Umsetzungsprodukte ist aber mit dem Alkohol des β-Brom-cinnamylidenacetophenons,

$$C_6H_5.CH:CH.CBr:CH.CH(OH).C_6H_5,$$

identisch, das höchstens aus 3. durch eine äußerst unwahrscheinliche Umlagerung sekundär entstehen könnte. Da die Umsetzungsprodukte bei der Verseifung, wie früher nachgewiesen wurde, reines Dibenzalaceton zurückbilden, 2. und 3. aber zu Cinnamylidenacetophenon verseift werden müssen, käme als Beimengung nur ein Alkohol der Formel 1 in Betracht. Nun ist allerdings zu berücksichtigen, daß diese Verhältnisse nach der quantitativen Seite im wesentlichen durch Untersuchung des austretenden Halogenwasserstoffs, weniger durch Isolierung der entstehenden Reaktionsprodukte aufgeklärt worden sind, die gerade in dem angezogenen Fall des Dibenzalacetons mit durchaus nicht quantitativen Ausbeuten durchzuführen ist. Ungleichartig substituierte Benzalacetophenone sind in dieser Richtung noch nicht untersucht.

Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, daß konsequenterweise auch für die Ketochloride selbst eine ähnliche Tautomerie angenommen werden muß, wie das früher auch geschehen ist, ohne daß bei der alten

Digitized by Google

Formulierung sich aus dieser Annahme weitere Schwierigkeiten ergeben hätten. Für den experimentellen Nachweis fehlt hier eine so bequeme Methode, wie sie die Chlorobromide in der Untersuchung des austretenden Halogenwasserstoffs bieten. Aus der Oxydation ist ein Beweis für oder gegen kaum zu führen. Die Anwesenheit der zweiten Form könnte sich nur durch das Auftreten von Benzoylchlorid verraten:

$$C_6H_5.CH{:}CH.CHCl.CH \mid CCl.C_6H_5$$

aber schon in dem zugehörigen Chlorobromid beträgt ihr Anteil am Gleichgewicht nur 3—5 Proz., so daß das Spaltstück in einer Menge zu erwarten ist, die seinen Nachweis praktisch unmöglich macht. Schließlich gilt für das Verhalten dieser tautomeren Form der Ketochloride bei Umsetzungsreaktionen natürlich ebenfalls das oben gegebene Schema, und aus den gleichen Gründen ist auch hier zu folgern, daß einem isomeren Carbinol oder Methyläther am wahrscheinlichsten die Formel 1 zukäme, und daß seine Anwesenheit, da sie sich hier nur durch die substanzielle Isolierung dokumentieren könnte, bei den in Betracht kommenden Mengen sehr schwer nachzuweisen sein dürfte.[1])

Die Chlorobromide gehören demnach zu einer Gruppe von Erscheinungen, die man als Desmotropie der Propen- und Triazenkette zusammenfassen kann. Da die beiden möglichen Formen hier jeweils durch die Reaktionsfähigkeit eines der beiden Atome charakterisiert sind, auf deren Verschiedenheit die Isomeriemöglichkeit beruht[2]), läßt sich die Annahme ausschließen, daß in den

---

[1]) Vielleicht liegt eine Andeutung darin, daß in einzelnen Fällen z. B. beim Dicinnamylidenaceton, wo die Abkömmlinge schwer löslich sind, sie nur sehr langsam den endgültigen Schmelzpunkt erreichen.

[2]) Sind diese beiden Gruppen z. B. Alkylreste oder Wasserstoff, wie z. B. bei den α- und γ-Alkylglutaconsäuren [vgl. Journ. chem. Soc. **99**, 2193 (1911)] oder dem Benzylanisylideninden [Thiele

Digitized by Google

Chlorobromiden nur die eine stabile Form mit bestimmter Lage der Doppelbindung vorliegt[1]); sie stellen demnach den Typus dar, den Knorr[2]) bei Keto-Enol-desmotropen als Allelotropie bezeichnet hat.[3]) Ganz anders verhalten sich die Chlorcarbinole und ihre Methyläther; aus der fehlenden Reaktionsfähigkeit des Halogenatoms folgt, daß sie keine Neigung zeigen, spontan die isomere Form II zu bilden.

I II

$C_6H_5.CCl{:}CH.CH(OCH_3).C_6H_5$ $C_6H_5.CHCl.CH{:}C(OCH_3)C_6H_5$

Dieser Übergang erfolgt, wie bei der Umwandlung in die Acetale ausgeführt wurde, erst unter der Einwirkung von Äthylat; sie schließen sich also in ihrem Verhalten den α,β-ungesättigten Säuren an (vgl. die Anmerkung).

Mit dieser veränderten Auffassung der Chlorobromide lassen sich ganz analog auch die Beobachtungen deuten, die früher[4]) als „gegenseitiger Austausch der Halogenatome" zusammengefaßt worden sind. Wenn bei der

---

und Bühner, diese Annalen **347**, 256 (1906)], so ist eine derartige Entscheidung viel schwieriger.

Eine Formulierung der Ketohalogenide, ähnlich der, wie sie von Thole und Thorpe (a. a. O.) für die Glutakonsäuren vorgeschlagen wird:

$$C_6H_5.CCl.CH.CCl.C_6H_5,$$
$$\text{(H)}$$

ist durch die Ergebnisse der Oxydation widerlegt.

[1]) Allerdings gilt dieser Nachweis exakt nur für die Lösung, nicht auch für das feste Chlorobromid selbst. Vgl. zu diesem Punkt auch diese Annalen **374**, 126 (1911).

[2]) Diese Annalen **306**, 336 (1899).

[3]) Andere Grenzfälle liegen vor in den gemischten Diazoamidoverbindungen, wo nach Goldschmidt [Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1016 und 2557 (1888)] stets nur eine der möglichen Formen, unabhängig von der Darstellung, als stabile erhalten wird. Schließlich sind beide Formen bekannt, z. B. bei den α,β- und β,γ-ungesättigten Säuren und Lactonen, und den Allyl- und Propenylbenzolen; hier stellt sich ein von beiden Seiten zu erreichendes Gleichgewicht erst durch chemische Agenzien (wäßrige oder alkoholische Alkalien, alkalisch reagierende Stickstoffbasen u. a.) in Lösung ein.

[4]) Diese Annalen **370**, 323 (1910).

Digitized by Google

Einwirkung von Bromwasserstoff oder Bromcalcium aus dem Ketochlorid nicht nur Chlorobromid gebildet, sondern schließlich auch das zweite Chloratom ausgetauscht wird,

$$C_6H_5.CCl{:}CH.CHBr.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CBr{:}CH.CHBr.C_6H_5,$$

so kann es sich wieder nur um ein Reagieren der tautomeren Form II des Chlorobromids handeln, und das Dibromid entsteht zunächst ebenfalls in seiner tautomeren Form und geht erst sekundär in die vorwiegend im Gleichgewicht vorhandene über.

$$\begin{aligned} R.CHCl.CH{:}CBrR_1\ (II) &\longrightarrow R.CHBr.CH{:}CBr.R_1 \\ &\longrightarrow R.CBr{:}CH.CHBr.R_1. \end{aligned}$$

Für den Fall, daß $R = R_1$, würde die früher gegebene Formulierung des Gleichgewichts zwischen den Halogenwasserstoffsäuren und den drei Ketohalogeniden die folgende Form annehmen:

$$\begin{aligned} R.CCl{:}CH.CHCl.R + 2HBr &\rightleftarrows R.CCl{:}CH.CHBr.R + \\ HBr + HCl &\rightleftarrows R.CBr{:}CH.CHBr.R + 2HCl. \end{aligned}$$

Dabei sind die Tautomeriegleichgewichte der einzelnen Formen nicht berücksichtigt. In Ergänzung zu den früheren Ausführungen soll noch darauf aufmerksam gemacht werden, daß in den verschiedenen untersuchten Einzelfällen die weitere Umsetzung des Chlorobromids mit Bromwasserstoff um so rascher erfolgt, je mehr Chlorwasserstoff bei der Umsetzung mit Wasser und Methylalkohol austritt, d. h. aber, je mehr im Gleichgewicht die tautomere Form mit reaktionsfähigem Chloratom hervortritt.

Schließlich ist auch das „Gleichgewicht der drei Ketohalogenide in Lösung“ [1]) mit den neuen Formeln zu interpretieren, das früher bei den Derivaten des p,p-Dimethoxy-benzalacetophenons untersucht wurde. Der Zusammentritt von Dichlorid und Dibromid zu Chlorobromid

[1]) Diese Annalen **374**, 124 (1910).

Digitized by Google

ist ohne weiteres verständlich; der Zerfall erscheint als ein doppelter Austausch zwischen den beiden desmotropen Formen des Chlorobromids[1]):

$$CH_3O.C_6H_4.CCl{:}CH.CHCl.C_6H_4.OCH_3 + CH_3O.C_6H_4.CBr{:}CH.CHBr.C_6H_4.OCH_3 \rightleftarrows [CH_3O.C_6H_4.CCl{:}CH.CHBr.C_6H_4.OCH_3 \rightleftarrows CH_3O.C_6H_4.CBr{:}CH.CHCl.C_6H_4.OCH_3].$$

Was schließlich allgemein über den Charakter dieser Reaktionen ausgeführt wurde, vor allem über ihre Beziehung zu echten Ionenreaktionen, erfährt keine Änderung.

5. Über die Einwirkung von Arylaminen auf Ketochloride ungesättigter Ketone.

[In Gemeinschaft mit *W. Heitz*].

Die Umsetzung mit Arylaminen ist bis jetzt nur bei dem Ketochlorid des p,p-Dichlor-benzalacetophenons untersucht worden. Straus und Ackermann[2]) erhielten in der Kälte ein gelbes p-Tolylimin des Ketons; wir haben eine analoge Base noch mit p-Anisidin darstellen können, die sich vollkommen analog verhält.

Die Entstehung dieser Ketonimine schien damals leicht verständlich:

$$Cl.C_6H_4.CH{:}CH.CCl_2.C_6H_4.Cl \longrightarrow Cl.C_6H_4.CH{:}CH.C{:}(N.R).C_6H_4.Cl.$$

Nach der jetzt geltenden Formulierung muß als erstes Einwirkungsprodukt der Base ein ungesättigtes Anilid I entstehen, ein Abkömmling des β-Chlorbenzalacetophenons, das erst durch eine komplizierte Schiebung der Doppelbindung (II) befähigt wird, Salzsäure, und zwar zwischen Kohlenstoffatomen, abzuspalten und in das Imin III überzugehen.

[1]) Auch hier dürften bei ungleicher Substitution beider Kerne Komplikationen eintreten, die schwer zu übersehen sind.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 596 (1910).

Digitized by Google

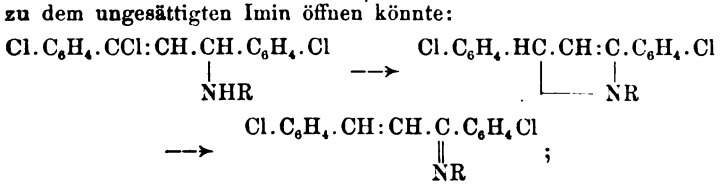
$Cl.C_6H_4.CCl:CH.CHCl.C_6H_4Cl \longrightarrow$
$Cl.C_6H_4.CCl:CH.CH.(NHR).C_6H_4.Cl$ (I) $\longrightarrow$
$Cl.C_6H_4.CHCl.CH_2.C:(NR).C_6H_4.Cl$ (II)[1] $\longrightarrow$
$Cl.C_6H_4.CH:CH.C:(NR).C_6H_4Cl$ (III).

Nur mit p-Nitranilin ist von Straus und Ackermann ein Körper erhalten worden, der der Stufe I entspricht:

$Cl.C_6H_4.CCl:CH.CH.[NH.C_6H_4.NO_2].C_6H_4.Cl$,

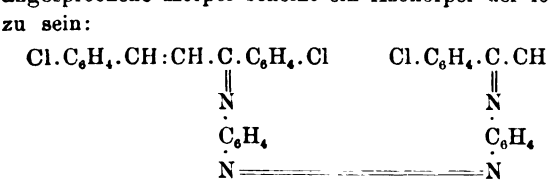
und der also das normale Einwirkungsprodukt eines Arylamins darstellt. Versuche, ihn nachträglich über Stufe II in das Imin überzuführen, sind nicht gelungen, da die Abspaltung von Salzsäure nur unter Bedingungen erfolgt, bei denen auch die Nitrogruppe angegriffen wird.[2]) Entweder beruht also die leichte Schiebung der Doppelbindungen auf der Anwesenheit der Phenylamidogruppe, und verschwindet, wenn durch die Nitrogruppe ihre Basizität zu sehr geschwächt wird[3]); oder aber, es

[1]) Denkbar wäre natürlich auch statt II Abspaltung von Salzsäure unter Bildung eines ungesättigten Vierrings, der spontan sich zu dem ungesättigten Imin öffnen könnte:



mit dem jedenfalls komplizierten Reaktionsverlauf dürften auch die schlechten Ausbeuten zusammenhängen, die 30—40 Proz. bisher nicht überstiegen.

[2]) Der früher, allerdings mit Vorbehalt, als das zugehörige Imin angesprochene Körper scheint ein Azokörper der folgenden Formel zu sein:



[3]) Das verschiedene Verhalten beider Basen könnte auch auf normalen und anormalen Verlauf der Substitution zurückgeführt werden (vgl. S. 248):

Digitized by Google

kommt den basischen Arylaminen eine spezifische Fähigkeit zur Schiebung der Doppelbindung zu, welche das Nitranilin nicht mehr besitzt.[1]) Versuche, analoge Anilide der Formel I aus anderen negativ substituierten Aminen, wie p-Chlor- und p-Bromanilin zu erhalten, waren erfolglos.

Die ungesättigten Ketonimine addieren ein zweites Molekül der Base in 1,4-Stellung, wenn man sie in Benzollösung unter Zusatz von einer Spur des Chlorhydrats kocht:

$$R.C{:}(NR_1).CH{:}CH.R \longrightarrow R.C{:}(NR_1).CH_2.CH(NHR_1).R.$$

Wir waren ursprünglich geneigt, die Körper für Analoga der Diphenaminbasen zu halten[2]); sie werden aber von Säuren nicht zu Keton verseift, wie die Imine selbst, sondern glatt in Benzaldehyd und Acetophenon gespalten, also die Bruchstücke, aus denen das ungesättigte Keton durch Kondensation aufgebaut wird. Beide treten offenbar zuerst in Form ihrer Anile auf, die erst sekundär Spaltung in Base und die freien Carbonylverbindungen erleiden:

$$\begin{array}{l} R.C.CH_2.CH.R \\ \quad\| \qquad\quad | \\ C_6H_5.N \quad H\,N.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} R.C.CH_3 \\ \quad\| \\ \quad N.C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH.R \\ \quad\| \\ \quad N.C_6H_5 \end{array}.$$

Die Spaltung entspricht dem Zerfall der primär aus Aldehyd und Keton durch Anlagerung entstehenden β-Oxyketone in die Komponenten.

Merkwürdigerweise entstehen identische Additionsprodukte, wenn man an ein Anil der Base a eine andere Base b addiert, und beide Basen dann auch in umgekehrter Reihenfolge auf das Keton zur Einwirkung bringt:

$$R.CCl{:}CH.CHCl.R \longrightarrow R.CCl.[NHC_6H_5].CH{:}CH.R$$
$$\longrightarrow R.C{:}[NC_6H_5]{\cdot}CH{:}CH.R$$
$$R.CCl{:}CH.CHCl.R \longrightarrow R.CCl{:}CH.CH.[NH.C_6H_4.NO_2].R$$

Ungleichartig substituierte Ketone erlauben darüber experimentell zu entscheiden.

[1]) Vgl. z. B. diese Annalen **319**, 148 (1901).

[2]) Vgl. z. B. diese Annalen **302**, 335 (1898) und **328**, 121 (1903); ferner Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 822 (1901).

Digitized by Google

$$\left.\begin{array}{l} Cl.C_6H_4.C{:}(NR_1).CH{:}CH.C_6H_4.Cl + H_2N.R_2 \\ Cl.C_6H_4.C{:}(NR_2).CH{:}CH.C_6H_4.Cl + H_2N.R_1 \end{array}\right\} \longrightarrow$$

$$Cl.C_6H_4.C{:}(NR_1).CH_2.CH.(NHR_2).C_6H_4Cl \text{ bzw.}$$

$$Cl.C_6H_4.C{:}(NR_2).CH_2.CH(NHR_1).C_6H_4Cl.$$

Es liegt hier ein ähnlicher Tautomeriefall vor, wie er zur Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Anisylbenzylidenindene führt.[1])

Leider ist es uns nicht gelungen, die Natur des von Straus und Ackermann[2]) beobachteten isomeren farblosen p-Tolylimins des Ketons endgültig aufzuklären und damit die Streitfrage nach der Existenz stereoisomerer Schiffscher Basen endlich zu entscheiden. Wir haben das Imin zwar stets wieder erhalten; es ist uns aber weder geglückt, eine ergiebige Darstellungsmethode zu finden, noch konnten wir trotz zahlreicher dahinzielender Versuche das gelbe Imin in das farblose Isomere umlagern.[3]) Von dem Additionsprodukt aus p-Toluidin und dem gelben Tolylimin, das wir zu Vergleichszwecken darstellten, ist das farblose Isomere völlig verschieden; darauf weist ja auch schon das prinzipiell andere Verhalten bei der Verseifung hin, wobei das farblose Imin zu Keton gespalten wird. Allerdings ist es nicht gelungen, auch an das farblose Isomere ein zweites Molekül Toluidin anzulagern, und durch die Identität der Additionsprodukte die Strukturidentität der beiden Imine zu stützen. Der negative Ausfall des Versuchs beweist jedoch auch nicht allzuviel, weil die Addition auch bei dem gelben Imin nur langsam verläuft, und Stereoisomere sehr häufig sich in ihrem Additionsvermögen unterscheiden, das gelbe Imin zudem das ungesättigtere sein dürfte.

Ein zweites Paar von Isomeren aufzufinden, ist bis jetzt ebenfalls nicht gelungen; wir haben aus diesem

[1]) a. a. O., vgl. auch die vorausgehende Abhandlung.

[2]) a. a. O. S. 597.

[3]) Über die Einzelheiten vgl. W. Heitz, Dissertation, Straßburg 1912.

Digitized by Google

Grund die Einwirkung von p-Anisidin untersucht, aber nur die eine gelbe Form beobachtet.

Spezieller Teil.

1. Über die Einwirkung von Ozon auf die Ketochloride ungesättigter Aldehyde und Ketone.

Allgemeines.

Die Chloride wurden in gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff bei -10 bis -15^0 unter peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit mit 9—10 prozentigem, ungereinigtem Ozon, und zwar eine Stunde pro Gramm Substanz, behandelt. Der Verlauf war stets der gleiche: anfangs wurde das Ozon vollständig absorbiert, nach der Hälfte der Zeit etwa begannen die anfangs völlig klaren und farblosen Lösungen durch einen feinen Niederschlag zu opalescieren. Nach beendeter Einwirkung waren die charakteristischen Farbreaktionen der Chloride mit konz. Schwefelsäure stets verschwunden. Ob bei den Ketochloriden mit einem System konjugierter Doppelbindungen die Absättigung eine vollständige war, konnte nicht festgestellt werden; die Bromprobe versagt, weil von Anfang an die eine der Doppelbindungen kein Brom aufnimmt. Tatsächlich ergaben sich bei diesen Ketonen Anhaltspunkte, daß unter den Spaltstücken auch solche einer nur partiellen Absättigung mit Ozon vorlagen. Es würde das mit Erfahrungen von Harries[1]) übereinstimmen, wonach konjugierte Systeme nur sehr schwer vollkommen abgesättigt werden.

Da bei Versuchen, die Ozonide direkt zu isolieren, explosionsartige Zersetzungen des Rückstands auftraten, haben wir stets direkt durch die Lösungen über Nacht bei Zimmertemperatur einen feuchten Luftstrom geleitet und erst dann das Lösungsmittel im Vakuum abgesaugt.

[1]) Diese Annalen **374**, 304 (1910).

Digitized by Google

Die Zersetzung der Ozonide ist hierbei noch sehr unvollständig; vielleicht werden explosible Oxozonide durch die Behandlung zerstört.

Zur *Spaltung* blieben die rohen Ozonide zunächst 3 Tage mit Wasser von Zimmertemperatur stehen; die Spaltung ist dabei unvollständig, betrifft aber in der Hauptsache die dem Phenyl benachbarte Doppelbindung, ebenfalls in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Harries.[1]) Weiterhin bleiben bei dieser Behandlung chlorhaltige Spaltstücke, von denen weiter unten die Rede sein wird, unverändert. Die organische Substanz wurde jetzt in Äther aufgenommen und saure Bestandteile durch wiederholtes Ausschütteln mit Bicarbonatlösung, Aldehyde mit Bisulfitlösung entfernt. Bis hierhin sollen die Operationen im folgenden als „erste Spaltung" bezeichnet werden. Säuren und Aldehyde wurden aus den betreffenden Lösungen in üblicher Weise in Freiheit gesetzt und nach dem Sättigen der Laugen mit Natriumsulfat mit Äther isoliert. Die neutralen Anteile enthielten noch erhebliche Mengen unzersetzten Ozonids; sie wurden mit Wasser 6—7 Stunden gekocht und in der beschriebenen Weise getrennt („zweite Spaltung").

Unter den *einzelnen Spaltstücken* haben wir *Phenylchloressigsäure* auf zweierlei Art und Weise nachgewiesen. Sie bleibt bei der „ersten Spaltung" als solche erhalten und verrät ihre Anwesenheit in dem rohen Säuregemisch durch den Chlorgehalt und Abspaltung von Salzsäure beim Erwärmen mit Wasser oder schwachen Alkalien. Da, mit aus diesem Grunde, für ihre Isolierung als solche keine rechte Möglichkeit besteht, wurde das Gemenge der isolierten rohen Säuren direkt mit überschüssigem einprozentigem Methylat 2 Stunden gekocht. Phenylchloressigsäure geht dabei in Methyläthermandelsäure über[2]),

$$C_6H_5.CHCl.COOH \longrightarrow C_6H_5.CH(OCH_3).COOH,$$

[1]) a. a. O. S. 306.

[2]) Diese Annalen 220, 44 (1883).

Digitized by Google

die durch ihr schwer lösliches Natriumsalz von den andern in Betracht kommenden Säuren leicht abgetrennt werden kann. Zur weiteren Verarbeitung wurde mit Kohlensäure gesättigt, der Alkohol abgedampft und das Salzgemenge in Wasser aufgenommen; wird bis zur beginnenden Krystallisation in der Wärme eingedampft, so scheidet sich das Salz der Mandelsäure, mit etwas Soda vermischt, fast quantitativ ab; aus der Mutterlauge fällt beim Ansäuern reine Benzoesäure. Die Methyläthermandelsäure wird zunächst als Öl erhalten, das beim Impfen rasch charakteristisch erstarrt; sie ist fast rein.

Unter den Produkten der zweiten Spaltung tritt als Umwandlungsprodukt der Phenylchloressigsäure *Mandelsäure* auf; sie bleibt zunächst beim Ansäuern gelöst, wurde mit Äther isoliert und durch Umkrystallisieren aus Benzol bzw. Benzol-Petroläther von kleinen Mengen beigemengter Benzoesäure befreit.

Der *Aldehyd der Phenylchloressigsäure* ist nicht bekannt; es ist aber von Nef[1]) nachgewiesen worden, daß er beim Kochen mit Wasser in den Aldehyd der Mandelsäure und damit in Benzoylcarbinol übergeht, das an Stelle dieses Aldehyds stets erhalten wird.

$$C_6H_5.CHCl.CHO \rightarrow [C_6H_5.CH(OH).CHO] \rightarrow C_6H_5.CO.CH_2OH.$$

Diesen prächtig krystallisierenden Ketonalkohol haben wir unschwer isolieren und mit einem synthetisch dargestellten Produkt[2]) identifizieren können; er verrät sich durch die Reduktion Fehlingscher Lösung und findet sich in der Bisulfitlösung vornehmlich bei der zweiten Spaltung.

Oxalsäure konnten wir stets nachweisen, wenn das oxydierte Chlorid eine konjugierte Kette von Äthylenbindungen enthielt; ihr Auftreten wird daher im folgenden nicht mehr besonders erwähnt werden.

---

[1]) Diese Annalen **335**, 247 ff. (1904).

[2]) Am. chem. Journ. **35**, 120 (1906).

Digitized by Google

Wurde das Wasser, das zur Spaltung gedient hatte, nach dem Ausäthern mit überschüssigem salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin erwärmt, so fiel in allen untersuchten Fällen ein rotbraunes Osazon in Mengen von etwa 1 g, aus dem durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Pyridin das *p-Nitroosazon des Glyoxals* (vgl. hierzu die folgende Oxydation des Cinnamalchlorids) isoliert werden konnte. Da das Osazon auch bei der Oxydation des Benzalacetophenonchlorids beobachtet wurde, wo aus der aliphatischen Kette Derivate der Zweikohlenstoffkette nicht zu erwarten sind, entstammt es vermutlich zum Teil einer geringen Aufspaltung der Benzolkerne.[1])

Ketochlorid des Benzalacetophenons[2]) *und Ozon,*

$C_6H_5.CCl:\|CH.CHCl.C_6H_5$.

Oxydiert wurden 9 g vom Schmelzp. $36^1/_2$—38°. Das Ozonid scheint in diesem Fall bereits durch die Behandlung mit feuchter Luft stark gespalten zu werden; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels roch der Rückstand intensiv nach Benzoylchlorid; beim Kochen einer Probe mit Alkohol entstand Benzoesäureester (durch den Geruch nachgewiesen).

Bei der ersten Spaltung wurden isoliert: 3,1 g Benzoesäure Schmelzp. 121,5—122° (Mischprobe) und 0,45 g Methyläthermandelsäure, Schmelzpunkt des Rohproduktes: $64^1/_2$—68° (Mischprobe mit reiner Säure vom Schmelzpunkt 71—72°: 66—69°).

Nach Abtrennung der Säuren wurde das gesamte übrige Produkt (etwa 4,5 g) zur zweiten Spaltung verwendet, ohne daß in diesem Fall die Aldehyde vorher abgetrennt wurden; wir überzeugten uns nur, daß Benzaldehyd in durch den Geruch nachweisbaren Mengen nicht vorhanden war.

Die zweite Spaltung lieferte nur wenig Benzoesäure etwa 0,15 g) und 0,2 g reine, umkrystallisierte Mandel-

[1]) Vgl. Harries, a. a. O. S. 307.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3975 (1909).

Digitized by Google

säure. Schmelzp. 118—118,5° (Mischprobe). Die aus der Bisulfitlösung isolierte Substanz (0,5 g) erstarrte zu einer schwach öligen, strahligen Krystallmasse, die nach dem Abpressen auf Ton schneeweiß war; 0,23 g, Schmelzp. 80—82°. Mischprobe mit reinem Benzoylcarbinol vom Schmelzp. 87—88°: 83—84°. Die Substanz zeigte alle charakteristischen Eigenschaften des Ketonalkohols, reduzierte momentan Fehlingsche Lösung, war beständig gegen fuchsinschweflige Säure und krystallisierte aus Wasser in den gleichen Formen.[1]) Die öligen, abgepreßten Teile enthielten neben dem Carbinol etwas *Benzaldehyd*, der aber durch sekundäre Zersetzung des Carbinols mit Alkali entstanden ist[2]); da der Versuch durchgeführt wurde, ehe das Auftreten von Benzoylcarbinol vermutet werden konnte, ist die Bisulfitlauge etwa 2 Stunden mit Alkali erwärmt worden; es trat auch dabei die Gelbfärbung auf, die für diese Zersetzung des Benzoylcarbinols als charakteristisch beschrieben ist.

---

[1]) Wir haben bei dieser Gelegenheit auch das *p-Nitroosazon des Phenylglyoxals*

$$C_6H_5.C.CH{=}N.NH.C_6H_4.NO_2$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_4.NO_2$$

aus Benzoylcarbinol zu Vergleichszwecken dargestellt. Es fällt nach vorübergehender öliger Trübung in roten Flocken, wenn man den Ketonalkohol, in Wasser gelöst, zu einer heißen wäßrigen Lösung von etwas über 3 Mol. salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin gibt und mehrere Stunden erwärmt. Äußerst schwer löslich in heißem Pyridin. Daraus hellkarmoisinrote Blättchen. Prachtvoll goldglänzende, radial angeordnete, breite, tiefrote Nadeln aus Chinolin. Längeres Kochen ist zu vermeiden. Schmelzp. 310—311° Zers. (einmal wurde 315—316° beobachtet). Methylat löst mit grüner Farbe.

0,1383 g gaben 25,1 ccm Stickgas bei 20° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{17}N_6O_4$	Gef.
N	20,75	20,58

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 2010 (1877) und **16**, 1292 (1883), ferner Nef, a. a. O.

Digitized by Google

Unlöslich in Bisulfit und Alkali blieben von den Spaltprodukten nur 0,8 g zurück, aus denen geringe Mengen eines stark chlorhaltigen Körpers vom Schmelzpunkt 189—189,5° isoliert wurden.

Ketochlorid des Cinnamylidenacetophenons[1]) *und Ozon,*

$C_6H_5.CCl:\|CH.CH:\|CH.CHCl.C_6H_5$.

Oxydiert wurden 9 g einmal umkrystallisiertes Chlorid. In dem rohen, partiell zersetzten Ozonid wurde wie bei der vorangehenden Oxydation Benzoylchlorid durch Geruch und Überführung in Benzoesäureester nachgewiesen.

Von den Produkten der ersten Spaltung trennten wir wieder nur die Säuren ab. Isoliert wurden: 2,72 g Benzoesäure, Schmelzp. 122° (Mischprobe) und 0,1 g Methyläthermandelsäure, Schmelzpunkt (des Rohprodukts): 65—67°, Mischprobe $66^1/_2$—69°. Die geringe Ausbeute an der Säure dürfte damit zusammenhängen, daß bei den gelinden Bedingungen der Spaltung im wesentlichen nur die dem Benzolkern benachbarte Doppelbindung gesprengt wird.

Bei der zweiten Spaltung durch einstündiges Kochen des Neutralrückstands erhielten wir nur wenig Benzoesäure (0,15 g, Schmelzp. 116—117°, Mischprobe) und 0.35 g Mandelsäure, Schmelzp. 115—116°, Mischprobe 117—118°. Die tatsächlichen Ausbeuten dürften um etwa $^1/_3$ höher sein, da bei der Verarbeitung ein in dieser Höhe einzuschätzender Verlust erfolgte. Aus der Bisulfitlösung wurden nach nur $^1/_2$ stündiger Zersetzung 0,35 g kaum öliges Benzoylcarbinol isoliert. Schmelzpunkt (nach dem Abpressen auf Ton und Waschen mit Petroläther): 86—87°, Mischprobe.

Eine dritte Spaltung der verbleibenden Substanz (1,7 g) lieferte weitere 0,3 g Benzoylcarbinol, Schmelzpunkt 84—85°, Mischprobe.

---

[1]) Vgl. den folgenden Abschnitt.

Digitized by Google

Ketochlorid des Dibenzalacetons und Ozon[1]),

$C_6H_5.CH:\|CH.CCl:\|CH.CHCl.C_6H_5$.

Oxydiert wurden 10 g umkrystallisiertes Chlorid. Die erste Spaltung ergab an Säuren 0,55 g Methyläthermandelsäure, Schmelzp. 71—72° (Mischprobe), und 1 g Benzoesäure, Schmelzp. 121—122° (Mischprobe). Daneben wurde eine ölige Säure beobachtet (0,25 g), welche die Methyläthermandelsäure begleitete, und 1 g eines neutralen, chlorfreien, gegen Permanganat ungesättigten Öls, das bei der Behandlung der Rohsäuren mit Methylat entstand. Vermutlich handelt es sich um Zersetzungsprodukte einer ungesättigten chlorhaltigen Säure, die der Spaltung eines Monoozonids ihre Entstehung verdankt. Auch in der wäßrigen Mutterlauge, aus der die Benzoesäure gefällt war, ließen sich geringe Mengen einer vermutlich identischen öligen Säure isolieren.

Aus der Bisulfitlauge erhielten wir 2,65 g eines öligen Aldehyds, aus denen durch Destillation 1,2 g reiner Benzaldehyd, Siedep. 177—178°, abgetrennt wurden. Identifiziert durch das farblose Phenylhydrazon: Schmelzpunkt 156—157°, Mischprobe und charakteristische Rotfärbung am Licht. Der Vorlauf, der etwas stechend roch, lieferte weitere 0,45 g des Hydrazons.

Bei der zweiten Spaltung (3,0 g Substanz) wurden isoliert: 0,15 g Benzoesäure (Schmelzp. 118 — 119½°, Mischprobe) und 0,05 g umkrystallisierte Mandelsäure (Schmelzp. 117—117½°, Mischprobe). Die Bisulfitlauge lieferte 0,15 g Benzoylcarbinol. Schmelzpunkt (des Rohprodukts): 77—80°, Mischprobe 79—83°. Aus Petroläther krystallisiert: 84—85°. Bei einer Wiederholung der Oxydation, nachdem die Erfahrungen über die Isolierung des Carbinols vorlagen, wurde es glatt in der üblichen Ausbeute erhalten.

[1]) Bei einer zur Kontrolle durchgeführten Oxydation von 5 g p-Dichlor-dibenzalaceton wurden 1,81 g p-Chlorbenzoesäure (Schmelzpunkt 235°) und 2,15 g p-Chlorbenzaldehyd (Schmelzp. 46—47°, Mischprobe) isoliert. Das Ozonid wurde durch 15stündiges Stehen mit kaltem Wasser, dann durch kurzes Erwärmen auf 60° gespalten.

Digitized by Google

Charakteristisch im Vergleich mit den vorangehenden Oxydationen ist hier das reichliche Auftreten von Benzaldehyd und das Zurücktreten der Benzoesäure; es stimmt das damit überein, daß dort an Stelle des Aldehyds Benzoylchlorid entsteht, das natürlich nur die Säure liefert.

Cinnamalchlorid[1]) *und Ozon,*

$C_6H_5.CH:\|CH.CHCl_2$.

Oxydiert wurden 6 g frisch destilliertes Chlorid. Spaltung und Aufarbeitung erfolgten in etwas anderer Weise. Das rohe Ozonid blieb mit Wasser zunächst 24 Stunden in der Kälte stehen, wurde dann allmählich angewärmt und schließlich 2 Stunden auf 100° erhitzt. Dann wurde Soda bis zur alkalischen Reaktion zugegeben, und ätherlösliche Neutralbestandteile entfernt.

Die rohen Säuren wurden mit Äther isoliert; beim Anreiben mit Wasser blieben 1,3 g *Benzoesäure* zurück Schmelzp. 118—119,5° (Mischprobe). In das Wasser gingen *Dichloracetaldehyd* und *Dichloressigsäure.* Der Aldehyd wurde nachgewiesen als Glyoxim nach einem von Reisse angegebenen Verfahren.[2]) Schmelzpunkt des Rohprodukts 167°. Aus der dann mit Mineralsäure versetzten Lösung ließ sich mit Äther die Dichloressigsäure isolieren, und durch die Wasserlöslichkeit, den Geruch, Abspaltung von Chlorsilber beim Kochen mit Silbernitrat und Reduktion ammoniak-alkalischer Silberlösung bei schwachem Erwärmen charakterisieren.

Ein zweiter Teil des Dichloracetaldehyds blieb in der wäßrigen Lösung, aus der die Rohsäuren mit Äther ausgezogen waren. Beim Erwärmen mit salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin fiel das rote Nitroosazon des Glyoxals, das aus Pyridin in prächtigen, goldglänzenden,

---

[1]) Dargestellt nach Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. 42 3975 (1909).

[2]) Diese Annalen 257, 332 (1890).

Digitized by Google

nach dem Trocknen karminroten Nadeln krystallisierte. Schmelzp. 308° unter Zersetzung.[1])

0,0650 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 14° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_6O_2N_2$	Gef.
N	25,61	25,60

Wir haben ein identisches Produkt beim Erwärmen von Dichloracetaldehyd[2]) mit überschüssigem salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin in wäßriger Lösung erhalten. Beide Osazone lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe und geben mit Natriummethylat eine prächtig indigblaue Lösung.

Die ätherlöslichen, neutralen Spaltprodukte (2,25 g) gaben bei der Destillation einen geringen Vorlauf, dann ging Benzaldehyd über; der Rückstand zersetzte sich unter Dunkelfärbung. Der Vorlauf enthielt noch etwas Dichloracetaldehyd (nachgewiesen durch das rote Osazon).

2. Die Oxydation der sog. Chlormethyläther.

Versuche, auch die Konstitution der Chlormethyläther durch Spaltung mit Ozon zu beweisen, sind mit dem Derivat des p,p-Dichlordibenzalacetons angestellt worden, lieferten aber keine eindeutigen Resultate; es ist außerdem mit der Möglichkeit zu rechnen, daß sich Salzsäure bildet, die in diesem Fall mit dem Methyläther reagieren und zu Täuschungen Veranlassung geben könnte.

Sehr merkwürdig ist hierbei das Auftreten von p-Chlorbenzoesäuremethylester, der in Substanz isoliert und identifiziert wurde. Nach der auf anderem Wege festgestellten Konstitution des Methyläthers kann seine Entstehung nur darauf zurückgeführt werden, daß das Ozon in ähnlicher Weise tertiär gebundene Wasserstoffatome anzugreifen vermag, wie es für Permanganat bekannt ist und auch im folgenden wieder beobachtet wurde. Da das Auftreten des Esters eigentlich für das

[1]) Neuberg, der den Körper ebenfalls beschrieben hat [Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3107 (1900)] gibt 311° an.

[2]) Dargestellt nach Wohl, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 217 (1907).

Digitized by Google

Vorhandensein der Atomgruppierung $-CH:C(OCH_3).C_6H_4.Cl$ zu deuten wäre, ist im gegebenen Fall Vorsicht geboten. Wir fanden schließlich in der Einwirkung von Permanganat in Acetonlösung das Oxydationsmittel, welches die Konstitutionsfrage leicht zu lösen gestattete.

Der Abschnitt enthält dann weiterhin das experimentelle Material für die Darstellung des bisher noch unbekannten Ketochlorids des Cinnamylidenacetophenons, das mit seinen Abkömmlingen für die zu behandelnden Fragen von Bedeutung war.

Allgemeines über die Oxydationen mit Permanganat.

Da im folgenden wiederholt derartige Oxydationen als Konstitutionsbeweise zu beschreiben sind, sei, um Wiederholungen zu vermeiden, einiges Gemeinsame über Durchführung und Aufarbeitung vorausgeschickt.

Die in Aceton gelöste Substanz wurde auf einmal zu einer Lösung von Aceton in Permanganat (ca. 400 ccm pro 6 g) bei 15° zugegeben; durch gelinde Außenkühlung konnte die Temperatur unter 20° gehalten werden. Die Braunsteinabscheidung setzt rasch ein. Die Lösungen sind innerhalb $^1/_2$—1 Stunde bis rosa entfärbt; sie blieben zur völligen Entfärbung meist über Nacht stehen.

Der Braunstein wurde scharf abgesaugt, gut mit Aceton gewaschen und mit Wasser extrahiert. Nach Prüfung auf Oxalsäure und Kohlensäure — beide konnten in allen Fällen nachgewiesen werden — vereinigten wir diese wäßrigen Auszüge mit den aus der Acetonlösung isolierten sauren Produkten. Schließlich wurde der Braunstein mit wäßriger schwefliger Säure in Lösung gebracht; daraus konnten mit Äther noch kleine Quantitäten saurer Oxydationsprodukte gewonnen werden (in der Folge als Braunsteinsäuren bezeichnet), die teils gesondert verarbeitet, teils mit der Hauptmenge saurer Oxydationsprodukte vereinigt wurden.

Die vereinigten Acetonlösungen, die in allen Fällen neutral reagierten, wurden auf dem Wasserbad konzen-

Digitized by Google

triert; dabei trat häufig Gelbfärbung ein, infolge Kondensation des Acetons mit gebildeten Aldehyden unter dem Einfluß gelöster Salze. Nach dem völligen Verjagen des Acetons im Vakuum wurde mit Wasser und Äther aufgenommen und gut mit Sodalösung entsäuert. Der Äther enthielt dann die neutralen Oxydationsprodukte (im folgenden so bezeichnet).

Aus der, mit den wäßrigen Braunsteinauszügen vereinigten Sodalösung wurden die Säuren mit Äther isoliert und zunächst als Rückstand nach längerem Stehen über Natronkalk gewogen (Rohsäuren). Sie enthielten stets noch eine geringe Menge (0,1—0,3 g) eines nur in der konzentrierten Salzlösung löslichen Öls, das zurückblieb, wenn die Säuren bei Wasserbadtemperatur durch vorsichtige Zugabe fester Soda zu ihrer wäßrigen Suspension bis eben zur deutlich alkalischen Reaktion wieder gelöst wurden. Die weitere Verarbeitung dieser „gereinigten Lösung der Natriumsalze" ist dann in den einzelnen Fällen verschieden.

1-Methoxy-phenylessigsäure aus dem Chlormethyläther des Dibenzalacetons,[1])

$C_6H_5.CH(OCH_3).CH \mid CCl.CH \mid CH.C_6H_5$.

7,5 g des Methyläthers wurden mit 21 g Permanganat (ber. 19,4 g für 7 At. O) in 1500 ccm Aceton oxydiert.

Die sauren Oxydationsprodukte. Gewicht der gesamten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2995 (1906) und **40**, 2703 (1907). Zur *Darstellung des Äthers* löst man 10 g Chlorid in möglichst wenig Benzol und gießt *auf einmal* 150 ccm Methylalkohol, der die berechnete Menge Natrium (1 At.) gelöst enthält, in der Kälte zu. Die Flüssigkeit muß eben alkalisch reagieren, sonst ist rasch etwas Methylat nachzugeben. Die Reaktion ist sofort beendet. Man isoliert mit Äther, befreit sorgfältig von Methylalkohol und konzentriert auf dem Wasserbad; der Rest des Lösungsmittels muß im Vakuum abgesaugt werden. Der zunächst ölige Rückstand erstarrt meist rasch, wenn er in Kältemischung mit schwach alkalischem Methylalkohol angerieben wird.

Digitized by Google

Rohsäuren (einschließlich Braunsteinsäuren): 3,5 g. Die gereinigte bräunliche Lösung der Natriumsalze (vgl. oben) schied nach dem Konzentrieren (auf 7 ccm) ein schwer lösliches Salz in zu rundlichen Gebilden angeordneten Blättchen ab (1,4 g). Es wurde aus wenig Eiswasser umkrystallisiert. Säuren fällten eine ölige Säure, die mit Äther isoliert wurde und beim Anreiben mit Petroläther langsam zu stark glänzenden, derben Krystallen erstarrte. Schmelzpunkt (nach dem Abpressen auf Ton) 70—71,5°. Sie wurden durch Mischprobe mit *1-Methoxyphenylessigsäure*[1]) (Schmelzp. 71—72°) identifiziert, mit der sie auch in Aussehen und Verhalten übereinstimmten.

Die leichter löslichen Anteile der Natriumsalze bestanden in der Hauptsache aus dem Natriumsalze der *Benzoesäure*. Die Säure fiel direkt fest aus. Schmelzpunkt der Rohsäure (1,7 g) 114—118°. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, wobei geringe Mengen gelben Öls ungelöst blieben, 121—122°. (Mischprobe).

Die neutralen Oxydationsprodukte. Ihr Gewicht betrug 3,55 g. Durch Eingießen der alkoholischen Lösung in verdünnte Bisulfitlösung wurden zunächst die Aldehyde abgetrennt; die mit Natronlauge zersetzten Bisulfitverbindungen lieferten ein Öl (0,2 g) von intensivem Geruch nach *Benzaldehyd*, das sich an der Luft rasch oxydierte und durch die gebildete Benzoesäure identifiziert wurde. Schmelzpunkt der Rohsäure 115—118°. Mischprobe.

Die ätherische Lösung der in Bisulfit unlöslichen Produkte gab an Natronlauge geringe Mengen eines darin mit intensiv gelber Farbe löslichen Körpers ab, der sich auch als Verunreinigung der Rohsäuren fand und bei

---

[1]) A. a. O. Wir verwandten direkt die alkoholische Lösung des Phenylchloressigsäuremethylesters, wie sie beim Eingießen des Säurechlorids in überschüssigen Methylalkohol erhalten wird. Das Chlorid [diese Annalen 279, 122 (1994)] entsteht in ausgezeichneter Ausbeute, wenn man Mandelsäure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid zunächst 1 Stunde auf dem Wasserbad, dann 3 Stunden im Ölbad erhitzt und das Produkt im Vakuum destilliert.

Digitized by Google

ihrer Reinigung über die Natriumsalze ungelöst zurückblieb. Er zeigt das Verhalten eines sehr schwach sauren Enols.

Der Äther hinterließ jetzt ein Öl, aus dem durch Einkühlen mit wenig Methylalkohol 1,8 g *unveränderten Ausgangsmaterials* isoliert werden konnten (Schmelzp. 52 bis $53^1/_2{}^0$). Die Mutterlauge wurde unter Zusatz von etwas Bicarbonat kurz mit Dampf destilliert; das rasch übergehende farblose Öl (0,2 g) roch intensiv nach *Benzoesäuremethylester*[1]; bei der Verseifung entstand neben Spuren einer braunen, alkaliunlöslichen Verunreinigung nur Benzoesäure, die direkt fast rein war. Schmelzp. 118,5 bis 120,5°. Mischprobe. Der Destillationsrückstand (0,6 g), ein gelbes Öl, enthielt noch etwas unveränderten Chlormethyläther, nachweisbar durch die violette Schwefelsäurereaktion und durch die Isolierung von Dibenzalaceton (Schmelzp. 111—112°) nach dem Verseifen mit Alkohol und Säure (a. a. O.).

Ketochlorid des Cinnamylidenacetophenons,

$$C_6H_5.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CCl{:}CH.CH{:}CH.CHCl.C_6H_5.$$

Das Keton[2]) reagiert mit Phosphorpentachlorid lange nicht so heftig wie Dibenzalaceton. Diese geringere Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe kommt auch in dem Verhalten gegen Oxalylchlorid zum Ausdruck: in ätherischer Lösung, nach der für die Chlorierung des Dibenzalacetons gegebenen Vorschrift[3]), wird das Keton nur äußerst langsam angegriffen und ist nach fünfstündigem Kochen großenteils unverändert. Mit überschüssigem Oxalylchlorid (gleiche Gewichtsteile) ohne Lösungsmittel gelingt die Darstellung des Ketochlorids

[1]) Der krystallisierende Ester der p-Chlorbenzoesäure konnte bei der Oxydation einer analog gebauten Substanz als solcher identifiziert werden; vgl. Abschnitt 5 des spez. Teils.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1730 (1895).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3974 (1909).

Digitized by Google

bei ca. einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad; das Rohprodukt war aber nicht reiner wie das nach der folgenden Vorschrift dargestellte:

Die kochende Lösung von 20 g Keton in 150 ccm Benzol wird mit 18 g Phosphorpentachlorid (= 1 Mol.) in 2 Portionen versetzt; wenn alles gelöst ist, kocht man noch 10 Minuten, kühlt ab, gießt in Eiswasser und schüttelt die hellbraune Benzollösung wiederholt gut mit Wasser, dann mit kalter Bicarbonatlösung durch. Die Lösung enthält jetzt teilweise das zugehörige Chlorcarbinol (vgl. später)[1]); sie wird mit Chlorcalcium kurz vorgetrocknet, abgegossen und nach reichlicher Zugabe von frischem Chlorcalcium unter Kühlung mit trockner Salzsäure gesättigt; das Trockenmittel färbt sich dabei oberflächlich rotviolett an, und die Lösung wird etwas dunkler. Man saugt nach kurzem Stehen die überschüssige Salzsäure etwas ab und läßt über dem Trockenmittel mehrere Stunden, am besten über Nacht, stehen; die unter Abschluß von Feuchtigkeit filtrierte Lösung wird jetzt im Vakuum völlig eingedampft (Bad nicht über 40°). Der ölige Rückstand erstarrt unter leicht flüchtigem Petroläther in Kältemischung zu einem harten hellbraunen Kuchen. Die Reinigung bot bei der leichten Löslichkeit des Chlorids Schwierigkeiten, da sich das Rohprodukt auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillieren ließ. Man löst warm in der ca. 20-fachen Menge niedrigst siedenden Petroläthers (Siedep. 20—40°) und kühlt in Kältemischung ein; ein Teil des Chlorids scheidet sich mit den Verunreinigungen sofort als braunes Öl ab; sobald die Lösung sich vollkommen geklärt hat, gießt man ab und läßt über Nacht in Kältemischung stehen. Das

[1]) Dieser Umweg, der sonst [vgl. diese Annalen **374**, 60 und 141 (1910)] nur eingeschlagen werden mußte, wenn das betreffende Ketochlorid mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid beständige Komplexverbindungen einging, ist hier notwendig, weil die in dem öligen Rohprodukt enthaltenen Reste von Phosphoroxychlorid Krystallisation und Reinigung außerordentlich erschweren.

Digitized by Google

Chlorid scheidet sich aus der hellgelben Lösung in blendend weißen Warzen ab, die aus feinen weißen Nädelchen bestehen. Der zunächst ölig gefallene Anteil, der häufig wieder erstarrt, wird in der Mutterlauge gelöst und erneut in gleicher Weise behandelt; schließlich bleibt ein braunes, nicht mehr krystallisierendes Öl. Konzentration der Mutterlauge lohnt sich nicht. Ausbeute 55—60 Proz. der Theorie an umkrystallisiertem Produkt. Schmelzp. 55—56°; die Präparate sintern meist wenige Grade vorher. Nur einmal beobachteten wir etwas größer ausgebildete, einzelne prismatische Krystalle vom Schmelzp. 58—59° in geringer Menge.

0,2102 g gaben 0,5456 CO_2 und 0,0932 H_2O.
0,1862 g „ 0,1870 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{14}Cl_2$	Gef.
C	70,59	70,89
H	4,85	4,93
Cl	24,56	24,28

Spielend löslich in allen Lösungsmitteln, außer Petroläther. Mit *Zinntetrachlorid* fällt in Benzollösung eine Komplexverbindung als schwerer, dunkelvioletter krystallinischer Niederschlag. Die Lösung in *konz. Schwefelsäure* ist blauviolett mit blaurotem Dichroismus, vielleicht etwas blaustichiger wie die des Dibenzalacetonchlorids, der sie sonst zum Verwechseln gleicht; der Unterschied ist jedoch so gering, daß zu seiner experimentellen Festlegung die Lage der Absorptionsstreifen bestimmt werden muß, was gelegentlich ausgeführt werden soll. Die geringe Farbvertiefung entspräche dem Unterschied im Farbton, den die Schwefelsäurelösungen der Ketone selbst zeigen. Die Lösung des Chlorids in *flüssigem Schwefeldioxyd* ist intensiv violett.

Umsetzung mit Wasser und Methylalkohol,

$$C_6H_5.CCl{:}CH.CH{:}CH.CHCl.C_6H_5 + ROH \rightleftharpoons C_6H_5.CCl{:}CH.CH{:}CH.CH(OR).C_6H_5 + HCl.$$

a) Bei der *Einwirkung von Wasser* interessiert die Geschwindigkeit der Salzsäureabspaltung im Vergleich

Digitized by Google

mit dem isomeren Ketochlorid des Dibenzalacetons; die folgenden Tabellen für beide Chloride erstrecken sich auf die ersten 8 Stunden und sind bei tunlichst gleicher Temperatur nach einer früher[1]) ausführlich beschriebenen Methode aufgenommen. Verwendet 150 ccm Äther und 200 ccm Wasser.

Cinnamylidenacetophenon: Substanz 0,9293 g.

Zeit Min.	ccm $^n/_{10}$-KOH (korr.) gef. pro 25 ccm	ccm $^n/_{10}$-KOH (korr.) auf Gesamtlösung berechnet	Abgespaltenes Cl in Proz. d. Theorie
15	0,2	1,58	4,89
35	0,395	2,96	9,15
65	0,69	4,74	14,66
160	1,53	8,93	27,74
480	3,65	17,41	53,83

Dibenzalaceton: Substanz 0,9185 g.

Zeit Min.	ccm $^n/_{10}$-KOH (korr.) gef. pro 25 ccm	ccm $^n/_{10}$-KOH (korr.) auf Gesamtlösung berechnet	Abgespaltenes Cl in Proz. d. Theorie
15	0,197	1,58	4,94
30	0,346	2,72	8,51
65	0,642	4,395	13,75
160	1,51	8,735	27.33
480	3,50	16,71	52,28

Ber. für 1 Cl: 12,28.

Die beobachteten Unterschiede fallen, wie sich aus dem Vergleich der seinerzeit aufgenommenen doppelten Kurven für ein und dasselbe Chlorid ergibt[2]), in die Fehlerquellen der Methode und sind nicht ohne weiteres für eine, wenn auch nur um wenig größere Reaktionsfähigkeit des Cinnamylidenacetophenonderivates zu verwerten.[3]) Eine genaue Festlegung der gegenseitigen

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2169 (1909) und W. Hüssy, Dissertation, Straßburg 1909.

[2]) Vgl. Hüssy, a. a. O. S. 60.

[3]) Bei einer anderen, bei ca. 20° durchgeführten Messung eines anderen Präparats, die leider ohne Parallelversuch angestellt

Digitized by Google

Stellung beider Ketochloride verlangt jedenfalls recht exakt durchgeführte Parallelversuche.

Das als Reaktionsprodukt zu erwartende *Carbinol*

$$C_6H_5.CH(OH).CH:CH.CH:CCl.C_6H_5$$

versuchten wir nach der für die langsamer mit Wasser reagierenden Chloride ausgearbeiteten Silberoxydmethode[1]) darzustellen, konnten es aber nur als Öl erhalten, das sich in konz. Schwefelsäure violett löste; bei den Eigenschaften der Carbinole und dem zu erwartenden niederen Schmelzpunkt[2]) dürfte seine Reindarstellung schwierig sein.

b) Das *Einwirkungsprodukt von Methylalkohol* wurde nur als Öl erhalten, das sich nicht weiter reinigen ließ. Die im folgenden beschriebenen Versuche beweisen, daß in ihm das zu erwartende *1,5-Diphenyl-1-methoxy-5-chlorpentadien-2,4*

$$C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CH.CH:CCl.C_6H_5$$

vorliegt und daß es, nach früher gewählter Bezeichnung, den zu dem Ketochlorid gehörigen Chlormethyläther darstellt.

Zur Darstellung wurde das Chlorid in wenig reinem Äther gelöst, mit einem Atom Natrium in 0,25 prozentiger methylalkoholischer Lösung versetzt und mit Eiswasser gefällt; die ätherische Lösung wurde sorgfältig durch wiederholtes Durchschütteln mit Wasser von Methylalkohol befreit, über Kaliumcarbonat getrocknet und im Vakuum bei gelinder Wärme abdestilliert. Das Reaktionsprodukt stellt ein schwach rötlichbraunes Öl dar, das nach längerem Absaugen an der Pumpe zu den Ver-

---

wurde und deshalb nicht wiedergegeben werden soll, beobachteten wir allerdings Werte, welche die von Hüssy für Dibenzalacetonchlorid gefundenen erheblich übertrafen und die Kurve für das Chlorid etwa zwischen Kurve II und Kurve III der Hüssyschen Tabelle (a. a. O.) einordnen würden.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2698 (1907).

[2]) Die bisher dargestellten Carbinole schmelzen fast durchweg in der Nähe der zugehörigen Ketochloride.

Digitized by Google

UNIVERSITY CALIFORNIA

suchen verwendet wurde. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett wie die des Ketochlorids.

Bei einem quantitativ durchgeführten Versuch wurde nur die Konzentration des Methylats etwas schwächer gewählt (0,047 g Natrium in 75 ccm).[1])

0,5749 g gaben 0,2812 AgCl.

	Ber. für 1 Cl	Gef.
Cl	12,28	12,10

Wird eine konzentrierte methylalkoholische Lösung des Öls nach Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure kurz aufgekocht, so krystallisiert beim Erkalten Cinnamylidenacetophenon. Schmelzp. 98—99°. Mischprobe.

Rückverwandlung in das Ketochlorid: Der ölige Methyläther aus 1 g Ketochlorid wurde in 75 ccm Petroläther[2]) gelöst und nach Zugabe von Chlorcalcium unter Eiskühlung mit trockner Salzsäure behandelt. Ein geringer Niederschlag, wahrscheinlich etwas Keton in Form seines Hydrochlorids[3]), wurde abfiltriert und die Lösung über frischem Trockenmittel 15 Stunden getrocknet. Nach dem Absaugen des Lösungsmittels blieb ein hellbraunes Öl, das in Kältemischung erstarrte; es krystallisierte beim Einkühlen seiner Lösung in Petroläther (Siedepunkt 20—40°) in den charakteristischen Warzen des Ketochlorids; vorherige Abscheidung öliger Verunreinigungen gelang nicht, doch waren die ersten Anteile der Krystallisation schwach braun gefärbt. Ausbeute 0,6 g. Schmelzp. 51—52°, vorher etwas Sintern. Mischprobe: ebenso. Das Präparat gab beim Verseifen mit Methylalkohol in der Wärme reines Cinnamylidenacetophenon. Schmelzp. 100—101° (mit Äther isoliert und mit kaltem Methylalkohol angerieben). Mischprobe.

Oxydation zu 1-Methoxy-phenylessigsäure. Wir be-

[1]) Über die Aufarbeitung derartiger Versuche vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1815 (1909).

[2]) In Benzol verläuft die Umsetzung weniger glatt; das Chlorid bleibt stark ölig.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2704 (1907).

Digitized by Google

schränkten uns auf die Isolierung dieser Säure aus den Oxydationsprodukten; für die Einzelheiten kann wörtlich auf die Oxydation des entsprechenden Dibenzalacetonderivats verwiesen werden. Oxydiert wurde der Methyläther aus 6 g Ketochlorid mit 16,5 g Permanganat in 1100 ccm Aceton. Gewicht der Rohsäuren: 1,7 g, daraus 0,5 g methoxy-phenylessigsaures Natrium. Das Salz wurde nicht umkrystallisiert, sondern direkt auf die Säure verarbeitet. Schmelzp. 65—67,5° (klar 68,5°). Mischprobe: 68—69°. Die neutralen Oxydationsprodukte (4 g) gaben noch intensiv die violette Schwefelsäurereaktion des Methyläthers und rochen stark nach Benzoesäuremethylester.

1-Methoxy-phenylessigsäure aus dem Chlormethyläther des Dicinnamylidenacetons,[1])

$C_6H_5.CH(OCH_3).CH \parallel CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Auch diese Oxydation schließt sich in der Durchführung an die ausführlich beschriebene des Dibenzalacetonderivats an, so daß es genügt, auf die geringfügigen Abweichungen hinzuweisen.

6 g Äther wurden mit 26 g Permanganat (ber. für 14 At. O) in 900 ccm Aceton unter Zugabe von 200 ccm Wasser oxydiert. Die Reaktion verlief energischer wie in den bisher beschriebenen Fällen, vielleicht eine Folge des zugesetzten Wassers. Isoliert wurden 0,55 g umkrystallisiertes methoxy-phenylessigsaures Natrium. Schmelzpunkt der daraus isolierten Rohsäure: 64—66° (klar 68°). Mischprobe: 66,5—68°. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther, wobei eine zuerst ausfallende ölige Verunreinigung entfernt wurde: 69,8 bis 70,5°. An Benzoesäure wurden aus den leichter löslichen Natriumsalzen 0,66 g isoliert. Schmelzp. 121 bis 122,5°. Mischprobe.

Die neutralen Oxydationsprodukte (3,1 g) enthielten, der grünen Schwefelsäurereaktion nach zu schließen, noch

[1]) Diese Annalen **374**, 86 (1910).

Digitized by Google

etwas unveränderten Methyläther, ferner wurden auch wieder die in Natronlauge gelb löslichen, schwach sauren Bestandteile beobachtet. Bisulfit nahm Benzaldehyd auf, der mit Wasserdampf leicht flüchtige Anteil enthielt Benzoesäuremethylester, letztere beide nur durch den Geruch identifiziert.

3. Über die Reduktion des Chlorcarbinols aus Dibenzalaceton zu 1,5-Diphenyl-pentanol.

Die Konstitution einer der früher als Chlorcarbinole bezeichneten Verbindungen sollte unabhängig von den Beziehungen zu dem Ketochlorid und dem Methyläther festgelegt werden; wir wählten dazu das Derivat des Dibenzalacetons.[1])

Die Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung ist für diesen Fall nicht geeignet. Ein β-Chlor-cinnamylidenacetophenonalkohol mußte hierbei Mandelsäure liefern

$$C_6H_5.CH:CH.CCl:\!\|\,CH.CH(OH).C_6H_5,$$

die aber von Permanganat sofort weiter verändert wird.[2]) Nun konnten wir allerdings aus den Mutterlaugen der in üblicher Weise isolierten Benzoesäure Phenylglyoxylsäure als Phenylhydrazon[3]) in geringer Menge isolieren; Kontrollversuche ergaben jedoch, daß sie auch auftritt, wenn Dibenzalaceton und Cinnamylidenacetophenon in der gleichen Weise oxydiert werden. Unter der üblichen Annahme, daß zunächst Hydroxylierung der Doppelbindungen erfolgt, würde das bedeuten, daß die Sprengung der Kohlenstoffatome nicht ausschließlich an der Stelle der vorher vorhandenen Äthylenbindung erfolgt[4]):

$$\left.\begin{array}{l} R.CO.CH:CH- \rightarrow R.CO.CH(OH).CH(OH) \rightarrow R.CO.COOH \\ R.CH:CH.CO- \rightarrow R.CH(OH).CH(OH).\|CO. \rightarrow R.CH(OH).COOH \end{array}\right\} \leftarrow$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2698 (1907).

[2]) Vgl. diese Annalen **220**, 39 (1883) und Am. chem. Journ. **35**, 130 (1906).

[3]) Diese Annalen **227**, 341 (1885); vgl. auch Abschnitt 4 des speziellen Teils.

[4]) Ähnliche Beobachtungen liegen beim Terpineol und Carvenon vor. Vgl. auch Wallach, diese Annalen **362**, 263 (1908).

Digitized by Google

Die Reduktion mit Palladium und Wasserstoff, die schließlich zum Ziel führte, ist bereits im allgemeinen Teil besprochen; sie verlangt bei der Schwerlöslichkeit des Carbinols und der Notwendigkeit, Säuren auszuschließen, besondere experimentelle Bedingungen. Wir fanden, daß die Wasserstoffaddition mit Gummi als Schutzkolloid in alkoholischer Lösung auch bei Gegenwart von überschüssigem Äthylat erfolgt; auffallenderweise wird sie in Acetonlösung selbst bei solchen Körpern durch den Äthylatzusatz verhindert, die in saurer Lösung nach Skita in Aceton sehr leicht reduziert werden (vgl. unten). Das Halogenatom wird bei der Reduktion gleichzeitig durch Wasserstoff substituiert.

Das zur Identifizierung des Reduktionsprodukts notwendige 1,5-Diphenyl-pentanon-1 stellten wir sehr glatt aus Cinnamylidenacetophenon nach der schönen Methode von Skita dar; wir arbeiteten in Acetonlösung, das zur Reduktion dieser schwer löslichen Verbindungen ein ausgezeichnetes Lösungsmittel darstellt.[1]) Die Reduktion ist inzwischen auch von Borsche[2]) unter etwas anderen Bedingungen publiziert worden; die erwähnten hochschmelzenden Nebenprodukte haben wir nie beobachtet.

Dagegen ist es uns nicht gelungen, unter Verwendung berechneter Mengen Wasserstoff die Reduktion bei einer Zwischenstufe festzuhalten[3]); auch unter diesen Bedingungen wird nur das vollständig hydrierte Keton gebildet und viel unverändertes Ausgangsmaterial wiedergewonnen. Das quantitative Aufarbeiten derartiger Versuche wird erschwert, da Gemenge der beiden Ketone schwerer trennbar sind, als man nach der Löslichkeit der reinen Verbindungen erwarten sollte.

---

[1]) Über eine einfache verwendete Apparatur, die auch in anderen Fällen nützliche Dienste leisten könnte, vgl. das Experimentelle.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 51 (1912).

[3]) Über ähnliche Erfahrungen hat kürzlich Paal berichtet. Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2221 (1912).

Digitized by Google

Das 1,5-Diphenylpentanon existiert noch in einer zweiten, labilen, in Schmelzpunkt und Krystallform deutlich verschiedenen Form, die mit Rücksicht auf die beiden Formen des Benzophenons Interesse verdiente. Leider wurde ihre erneute Reindarstellung fast unmöglich, nachdem einmal Keime der stabilen Form vorhanden waren.

Experimentelles.

1,5-Diphenyl-pentanon-1,

$$C_6H_5.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5.$$

Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen ergänzen die Versuche von Borsche in nicht unwesentlichen Punkten.

Als Lösungsmittel diente gereinigtes Aceton; der Wasserstoff kam unter einem Überdruck von $1^1/_2$ Atmosphären zur Einwirkung, der aber nicht konstant gehalten wurde, sondern während des Versuchs wiederholt auf Normaldruck zurückging. Wir bedienten uns hierzu einer vereinfachten Apparatur, die es ermöglichte, den Verlauf der Wasserstoffaufnahme dauernd zu verfolgen. Die starkwandige, auf der Maschine montierte Flasche war einmal direkt durch Druckschlauch mit dem mit Manometer versehenen Reduzierventil der Bombe verbunden; eine spezielle Reinigung des Bombenwasserstoffs ist unnötig. Ein zweiter Auslaß führte zu einem abgekürzten (feststehenden) Manometer, das aus einem mit Quecksilber abgesperrten Luftvolum bestand und mit geaichter Skala versehen war. Geeignet angebrachte T-Stücke ermöglichten Ausspülen des Apparats mit Wasserstoff und Druckentlastung. Wenn die Apparatur ausgespült und unter den gewünschten Überdruck gestellt war, wurde durch Quetschhahn die Verbindung mit der Bombe gesperrt, und erst wieder kurz geöffnet, wenn der Stand des Quecksilbers die beabsichtigte untere Druckgrenze anzeigte. Die Apparatur ist ebenso zum Arbeiten unter konstantem Überdruck geeignet, wenn

Digitized by Google

man auf die ständige Kontrolle der Absorption verzichtet und sich mit der Feststellung ihres Aufhörens begnügt; die Verbindung zwischen Bombe und Absorptionsgefäß bleibt dann geöffnet und wird nur für die Ablesung kurz geschlossen. Schließlich können auch Reduktionen in einem Druckintervall von 760 mm abwärts verfolgt werden, wenn das geschlossene Manometer durch ein gewöhnliches offenes Quecksilbermanometer ersetzt wird.[1]) Die Apparatur hat sich für die Untersuchung unbekannter Substanzen als sehr zweckmäßig erwiesen, zudem sie, bei abgeschlossener Bombe, auch direkt eine ungefähre Schätzung des verbrauchten Wasserstoffs gestattet.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen setzt die Reduktion des Cinnamylidenacetophenons sehr rasch ein, fast momentan, wenn die Flasche bereits zu Reduktionen gedient hat und stellenweise etwas Palladium am Glas haftet. 20 g Keton in 250 ccm Aceton sind unter Zusatz von 10 ccm Palladiumchlorürlösung (= 0,075 g Pd) und Gummilösung in 2 Stunden reduziert; das Metall flockt dabei zum Teil aus; das Ende der Reaktion wird durch Stillstand des Quecksilbers scharf angezeigt. Das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt ist ein Öl, das bei späteren Versuchen (vgl. unten) rasch erstarrte. Ausbeute: 18 g auf Ton abgepreßten Rohprodukts. Schmelzp. 39–43°. Aus niedrig siedendem Petroläther (Siedep. 25—40°): derbe, groß ausgebildete, unregelmäßig angeordnete spitze Prismen. Schmelzp. 45—45,2°. Siedepunkt 205—206° (p = 18—20 mm, Luftbad). Leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer Petroläther und stark gekühltem Methylalkohol.

0,1764 g gaben 0,5536 CO_2 und 0,1212 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O$	Gef.
C	85,71	85,59
H	7,55	7,69

[1]) In dieser Form ein hübscher Vorlesungsversuch für die Demonstration der Methode.

Digitized by Google

Die von Borsche[1]) beschriebenen hochsiedenden Nebenprodukte der Reduktion traten bei diesem Verfahren nicht auf.

Labile Form des 1,5-Diphenyl-pentanons-1.

Da bei den ersten Versuchen das Reduktionsprodukt nicht krystallisierte, wurde es direkt nach dem später beschriebenen Verfahren in sein Oxim verwandelt, aus dem umkrystallisierten Derivat (Schmelzp. 79—80,2°) durch zweistündiges Kochen mit überschüssiger 20 prozentiger Salzsäure wieder abgeschieden und durch Vakuumdestillation gereinigt. Siedep. vgl. oben. Das schwach gelbliche Destillat erstarrte beim Impfen mit einer Probe, die im Kühlrohr beim Stehen über Nacht Krystalle abgeschieden hatte. Schmelzp. (auf Ton abgepreßt): 24,5—25° scharf. Aus wenig niedrig siedendem Petroläther beim Einkühlen derbe, kräftige, oft zentimeterlange Krystalle von rhomboedrischem Habitus. Schmelzp. 24,5—25,2°. Im Laufe einiger Tage war dieses Präparat ohne äußere Veränderung in die hochschmelzende Form übergegangen und zeigte sofort scharf den höheren Schmelzpunkt.

Spätere Versuche, die labile Form wieder zu erhalten, hatten nur unsicheren Erfolg. Eine genaue Wiederholung der früheren Bedingungen, also Regenerierung des Ketons aus dem reinen Oxim, lieferte ein Destillat, das über Nacht flüssig blieb, in Kältemischung erstarrte und in einem 25° warmen Bad völlig zum Schmelzen zu bringen war. Der Versuch konnte öfters wiederholt werden. Eine mit ausgeglühtem Metallspatel entnommene Probe zeigte sowohl nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther, wie nach kurzem Liegen auf Ton bereits den höheren Schmelzpunkt. Nach wenigen Stunden war jetzt auch die Hauptmasse, die im verschlossenen Gefäß in Kältemischung gestanden hatte, umgewandelt und erst über 40° zum Schmelzen zu

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

bringen. Direkt im Vakuum tunlichst rasch destilliertes, also nicht über das Oxim gereinigtes Keton blieb zwar mehrere Tage bei Zimmertemperatur flüssig, krystallisierte dann aber direkt in der hochschmelzenden Form. Ebensowenig hatten Versuche Erfolg, bei denen das Keton aufgekocht und dann rasch eingekühlt wurde. Offenbar ist die niedrig schmelzende Form an und für sich sehr labil und gegen Keime der höher schmelzenden äußerst empfindlich.

Oxime des 1,5-Diphenyl-pentanons-1,

$$C_6H_5.\underset{\underset{\cdot\cdot}{NOH}}{C}.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$$

a) Hochschmelzende Form[1]). Das rohe Reduktionsprodukt wird in alkoholischer Lösung mit einem geringen Überschuß Hydroxylaminchlorhydrat und der darauf berechneten Menge Äthylat mehrere Stunden gekocht. Das Oxim hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Alkohols als Öl, das rasch erstarrt. Derbe, tafelförmige, stark lichtbrechende Krystalle aus hochsiedendem Petroläther (Siedep. 60—75°). Schmelzp. 79—80,2°. Da das Rohprodukt reiner ist, wie das von Borsche verwendete, ist die Ausbeute sehr gut und das Produkt sofort rein.

0,1780 g gaben 0,5260 CO_2 und 0,1203 H_2O.
0,1649 g „ 8,20 ccm Stickgas bei 18° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{19}ON$	Gef.
C	80,63	80,59
H	7,51	7,56
N	5,53	5,64

b) *Niedrig schmelzende Form.* Als reines, hochschmelzendes Keton auf die gleiche Weise in das Oxim verwandelt wurde, fiel auf, daß das überwiegend entstehende hochschmelzende Oxim auch noch nach einmaligem Umkrystallisieren einen unscharfen Schmelzpunkt zeigte (76—79°). Aus der wenig eingeengten Mutterlauge krystallisierte beim Stehen ein zweites Oxim in schönen

[1]) Vgl. Borsche, a. a. O.

Digitized by Google

Nadeln. Bei rascher Krystallisation feine, etwas verfilzende Nädelchen aus Petroläther. Schmelzp. 65,5—67°.

0,1233 g gaben 5,6 ccm Stickgas bei 14,6° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{19}ON$	Gef.
N	5,53	5,22

Beim Verdunsten der Mutterlaugen des aus dem rohen Reduktionsprodukt dargestellten Oxims wurde diese zweite Form nicht beobachtet, sondern nur die einheitlichen tafelförmigen Krystalle. Ob in diesem verschiedenen Verhalten bei der Oximierung ein verschiedenes Verhalten beider Formen des Ketons zum Ausdruck kommt, müßte jedoch erst durch wiederholte eingehende Versuche bewiesen werden.

1,5-Diphenyl-pentanol-1[1]),

$C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5$.

Diphenylpentanon wurde genau nach der Vorschrift von Klages und Allendorf[2]) reduziert. Das Reaktionsprodukt ist ein leicht bewegliches, gelbliches Öl. Bei der Vakuumdestillation bleibt ein bräunlicher, zäher, in Äther schwer löslicher Rückstand. Die Ausbeute ist gut. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 201—204° (20 mm).

0,1792 g gaben 0,5583 CO_2 und 0,1339 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O$	Gef.
C	84,93	84,97
H	8,37	8,36

Trotz mannigfach abgeänderter Versuche erhielten wir keine zur leichteren Charakterisierung geeigneten Derivate. *Phenylisocyanat* reagiert auffallenderweise unter den üblichen Bedingungen nicht mit dem Carbinol; ebenso wenig gelang die Darstellung eines p-Nitrobenzoats mit

[1]) R. Sorge, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1066 (1902) teilt diese Formel einem Körper zu, den er durch direkte Reduktion des doppelt ungesättigten Ketons mit Zinn und alkoholischer Salzsäure erhielt. Entstehung und Eigenschaften — der Körper ist gefärbt und schmilzt unter Zersetzung — machten von vornherein die angenommene Konstitution sehr unwahrscheinlich.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 998 (1908).

Digitized by Google

β-Nitrobenzoylchlorid in Pyridinlösung (auch nicht in der Wärme). Die Hydroxylgruppe ist nachweisbar nach der Methode von Tschugaeff: die Methanentwicklung setzt sofort in der Kälte stürmisch ein.[1]) Die Konstitution des Carbinols wird bewiesen durch seine Rückoxydation zum Keton mit Beckmannscher Mischung (auf 1 g Carbinol 2 g Bichromat in 2 ccm Wasser und 1,6 g konz. Schwefelsäure). Die Oxydation trat sofort unter Erwärmung ein. Das mit Äther in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt krystallisierte unter Petroläther beim Impfen mit etwas Keton. Schmelzpunkt des auf Ton abgepreßten Rohprodukts: 42,2—45°. Mischprobe.

1,5-Diphenyl-pentanol-1 aus dem Chlorcarbinol des Dibenzalacetons,

$$C_6H_5.CH(OH).CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5.$$

7 g Carbinol[2]) wurden in 250 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 5 ccm fünfprozentigem Methylat, 5 ccm Palladiumchlorürlösung und 3 ccm Gummilösung (einprozentig) mit Wasserstoff unter $1^1/_2$ Atmosphären Überdruck reduziert. Die Wasserstoff-

---

[1]) Wir versuchten, ein p-Nitrobenzoat zu erhalten, indem wir die bei dieser Reaktion entstehende Magnesiumverbindung des Carbinols, dargestellt unter Anwendung berechneter Mengen, mit p-Nitrobenzoylchlorid umsetzten. Es trat auch tatsächlich Reaktion ein, die durch Kochen gefördert wurde. Aus den öligen, neutralen Anteilen des Reaktionsprodukts schied sich bei langem Stehen unter Methylalkohol in der Winterkälte ein farbloser Körper ab, der aus Methylalkohol krystallisierte, aber stickstoff- und chlorfrei war, gegen Permanganat und Brom gesättigt. Schmelzp. 60—64°.

[2]) a. a. O. Statt, wie dort angegeben, das Lösungsmittel vollständig abzudestillieren und den Rückstand mit Petroläther anzureiben, setzt man besser von vornherein mehr Benzol zu, vermischt nach dem Abdestillieren des Äthers mit reichlich Petroläther und stellt mehrere Stunden in Kältemischung. Die vielleicht etwas geringe Ausbeute wird reichlich durch die Sicherheit des Verfahrens aufgewogen.

Digitized by Google

aufnahme beginnt rasch[1]), trotzdem das Metall größtenteils ausflockt, und war in etwa 2 Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser gefällt und mit Äther isoliert; es bildete ein gelbes Öl, das gegen sodaalkalische Permanganatlösung gesättigt war, aber noch etwas Halogen enthielt. Seine alkoholische Lösung wurde daher mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Natriumamalgam turbiniert; die Menge des hierbei abgespaltenen Chlors war gering. Das so gereinigte Öl ging von 200—204° über (p = 20 mm). Ausbeute 4,2 g. Bei der Destillation blieb ein zäher, gelbbrauner Rückstand. Das zur Analyse verwendete Präparat war, noch ein zweites Mal destilliert, völlig farblos und chlorfrei.

0,1834 g gaben 0,5730 CO_2 und 0,1371 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O$	Gef.
C	84,93	85,22
H	8,37	8,36

Oxydation zu 1,5-Diphenylpentanon. 1 g wurde in 4 ccm reinem Eisessig mit einer Lösung aus 2 g Bichromat, 1,6 ccm Wasser und 2 g konz. Schwefelsäure unter Kühlung oxydiert, und das Reaktionsprodukt in ätherischer Lösung sorgfältig mit Natronlauge entsäuert. Der Rückstand krystallisierte teilweise beim Impfen mit dem Keton. Durch Einkühlen mit wenig Methylalkohol wurden 0,35 g isoliert. Schmelzp. 40,5—42,5°. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther: 44—45°. Mischprobe.

---

[1]) In Acetonlösung wird durch Zusatz des Methylats die Wasserstoffaufnahme fast vollständig gehemmt; auch das so leicht reduzierbare Cinnamylidenacetophenon wird nicht angegriffen.

Digitized by Google

4. Über wechselseitige Umwandlung ungesättigter Ketone.

Experimentelles.

Acetal des Cinnamylidenacetophenons,
$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$

a) *Darstellung aus dem Methyläther des β-Chlorcinnamylidenacetophenonalkohols,*

$C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CCl.CH:CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH:CH.CH:CH.C_6H_5.$

20 g Methyläther[1]) werden mit 400 ccm einer 2 prozentigen Methylatlösung (auf Metall berechnet) 50 bis 60 Stunden unter Rückfluß gekocht. Es empfiehlt sich, den Äther zuerst in reinem Methylalkohol zu lösen und mit konzentrierterem Methylat aufzufüllen. Eine von Alkohol befreite Probe muß sich nach dem Kochen mit rein roter Farbe (höchstens etwas bräunlichem Stich) in konz. Schwefelsäure lösen; violette oder grünliche Nuance des Ablaufs zeigt unveränderten Äther an; die geringsten Mengen können bei der Aufarbeitung durch die bei ihrer Zersetzung entstehende Säure das ganze Präparat verderben. Die gelb- bis rotbraune Lösung, aus der sich reichlich Kochsalz ausgeschieden hat, wird auf die Hälfte konzentriert, mit Wasser gefällt und ausgeäthert, der gelöste Methylalkohol mit Wasser ausgeschüttelt. Säuren sind bei der ganzen Aufarbeitung sorgfältig zu vermeiden. Das ölige Reaktionsprodukt erstarrt meist bei mehrtägigem Stehen im Vakuum (nicht über Schwefelsäure) zu einem braunen Krystallkuchen; man löst in der Wärme in dem fünffachen Volumen Methylalkohol unter Zusatz von einem Tropfen Methylat, kühlt langsam ab und impft. Harte, schwach bräunliche

[1]) Vgl. S. 288, Note 1. Zur Darstellung des Acetals kann das Rohprodukt direkt verwendet werden. Weniger empfehlenswert ist, direkt die Lösung zu verwenden, wie sie bei der Einwirkung von einem Molekül Methylat auf das Ketochlorid entsteht.

Digitized by Google

Nadeln, die fast rein sind; eine weitere geringe Menge kann aus der auf etwa $^1/_3$ konzentrierten Lauge gewonnen werden. Ausbeute 70—75 Proz. des verwendeten Äthers. Die Mutterlauge enthält ein aromatisch riechendes Öl, das noch geringe Mengen des Acetals enthalten dürfte; wenigstens konnte aus den Verseifungsprodukten Cinnamylidenacetophenon isoliert werden; als Acetal in Rechnung gebracht, erhöhte seine Menge bei einem möglichst quantitativ durchgeführten Versuch die Ausbeute auf 80 Proz. Krystallisiertes Acetal konnte daraus auch durch Vakuumdestillation (vgl. später) nicht gewonnen werden, obwohl der größere Teil des Öles bei der gleichen Temperatur übergeht.

Rein weiß erhält man das Acetal durch Vakuumdestillation des Rohproduktes; die Hauptmenge geht nach geringem Vorlauf fast ohne Zersetzung bei 216—218° (18—20 mm) als schwach gelbes Öl über, das durch seine Zähflüssigkeit die Destillation sehr erschwert; im Kolben bleibt ein braunes zähes Öl. Das Destillat krystallisiert aus Methylalkohol in blendend weißen, stark lichtbrechenden, strahlig angeordneten Prismen. Schmelzp. 60—60,5°, leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Alkohol.

0,2134 g gaben 0,6386 CO_2 und 0,1393 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O_2$	Get.
C	81,43	81,62
H	7,14	7,31

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist mit der des zugehörigen Ketons identisch. Brom wird nicht glatt addiert; selbst bei peinlichstem Feuchtigkeitsausschluß tritt in Schwefelkohlenstofflösung nach Zusatz weniger Tropfen starke Bromwasserstoffentwicklung ein.

Verseifung zu Cinnamylidenacetophenon. Aus der Lösung von 2 g Acetal in 40 ccm Methylalkohol krystallisierten auf Zusatz von 20 Tropfen konz. Schwefelsäure in 10 ccm Methylalkohol 1,15 g reines Keton. Schmelzpunkt 101—102°. Mischprobe. Aus der intensiv gelben

Digitized by Google

Mutterlauge wurden mit Äther weitere 0,6 g isoliert. Schmelzp. (des Rohprodukts): 97—98°. Mischprobe.

Oxydation zu Phenylglyoxylsäure mit Permanganat in Aceton. Wie im 3. Abschnitt besprochen wurde,[1]) ist das Auftreten dieser Säure unter den Oxydationsprodukten mit einiger Vorsicht für die angenommene Konstitution des Acetals zu verwerten, da sie einmal sowohl aus Dibenzalaceton, wie Cinnamylidenacetophenon unter den gleichen Bedingungen entsteht, ferner das unangegriffene Acetal während der Aufarbeitung verseift und als Keton isoliert wird. Immerhin entsteht die Säure aus dem Acetal in erheblich größerer Menge.[2]) Sie findet sich in der wäßrigen Lauge, wenn aus der Lösung der gereinigten Natriumsalze die Benzoesäure mit Mineralsäuren gefällt ist, und scheidet sich auf Zugabe von Phenylhydrazinchlorhydrat in Form ihres Hydrazons in gelben Krystallen ab. Schmelzp. 157—158° (Zers.). Leuchtend gelbe Nadeln aus Eisessig: Schmelzp. 163° (Zers.), vorher allmähliches Sintern.[3]) 0,95 g aus 7 g Acetal (mit 27,4 g Permanganat = 9 At. O in 1500 ccm Aceton). Im Neutraläther war Benzoesäureester durch den Geruch nachweisbar.

b) *Darstellung aus dem Methyläther des δ-Chlorcinnamylidenacetophenonalkohols,*

$$C_6H_5.CH(OCH_3).CH{:}CH.CH{:}CCl.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_5.$$

Der rohe Methyläter aus 5 g Ketochlorid[4]) wurde mit 100 ccm einprozentiger Methylatlösung 8 Stunden

[1]) Vgl. S. 297.

[2]) Aus je 7 g der Ketone wurden kaum wägbare Mengen des Hydrazons erhalten. Dagegen konnten aus 4,8 g Dibenzalaceton 0,18 g des Hydrazons isoliert werden, als die benzolische Lösung mit einprozentigem Permanganat unter Magnesiumsulfatzusatz bei 0° emulgiert wurde. Daneben entstand Benzaldehyd und Benzoesäure.

[3]) Elbers (a. a. O.) gibt als Zersetzungspunkt 153° an; der um 10° höhere Zersetzungspunkt wurde auch an einem Vergleichspräparat aus Phenylglyoxylsäure beobachtet.

[4]) Vgl. S. 294.

Digitized by Google

gekocht. Die Reaktion war nicht ganz beendet. Durch Aufnehmen des Reaktionsproduktes in Methylalkohol krystallisierten 1,5 g reines Acetal. Schmelzp. 59—60°. Mischprobe. Aus der Lauge waren weitere Mengen nicht zu isolieren. Sie schied beim Verseifen nach der oben gegebenen Vorschrift 1,2 g Cinnamylidenacetophenon ab, die aber auch aus noch unverändertem Chlormethyläther entstanden sein können. Schmelzp. 97—98°. Mischprobe. Aus der Mutterlauge konnten weitere 0,5 g isoliert werden.

Reduktion zum Acetal des 1,5-Diphenyl-pentanons-1,

$$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH:CH.CH:CH.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5.$$

Man löst 5 g in 300 ccm Methylalkohol, gibt 5 ccm 5prozentiges Methylat, dann 5 ccm Palladiumchlorürlösung und 2 ccm Gummilösung zu und behandelt in dem früher beschriebenen Apparat bei 1,5 Atm. Überdruck mit Wasserstoff. Die Reduktion ist in $^1/_2$ Stunde beendet. Zwei Versuche wurden vereinigt. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird ausgeäthert und über Kaliumcarbonat getrocknet. Das neue Acetal geht ohne Vorlauf und fast ohne Rückstand bei 194—197° über (p = 20 mm). Der Siedepunkt schwankt stark mit der Schnelligkeit des Destillierens. Farbloses, dickflüssiges, stark lichtbrechendes Öl. Konz. Schwefelsäure löst farblos. Gesättigt gegen soda-alkalisches Permanganat.

0,2010 g gaben 0,5903 CO_2 und 0,1515 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{24}O_2$	Gef.
C	80,28	80,09
H	8,45	8,43

Wird die Lösung des Acetals in Methylalkohol nach Zugabe von etwas konz. Salzsäure kurz aufgekocht, so entsteht glatt 1,5-Diphenylpentanon. Schmelzp. (des Rohproduktes): 42—43,6. Aus Petroläther krystallisiert: 44,5 bis 45°. Mischprobe.

Digitized by Google

p,p-Dichlor-cinnamylidenacetophenon,
$Cl.C_6H_4.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4.Cl$.

a) *Darstellung aus dem Chlormethyläther des p,p-Dichlordibenzalacetons,*

$$Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4.Cl \longrightarrow$$
$$Cl.C_6H_4.C(OCH_3)_2.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4.Cl \longrightarrow$$
$$Cl.C_6H_4.CO.CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4.Cl.$$

10 g krystallisierter Methyläther[1]) werden mit 400 ccm einprozentigem Methylat (auf Metall berechnet) 30 Stunden gekocht und, wie im vorangehenden beschrieben, aufgearbeitet. Das rohe Acetal ist ein rotes Öl, das nicht krystallisierte. Versuche, es durch Vakuumdestillation zu reinigen, waren vergeblich. Bei 12 mm trat regelmäßig Zersetzung ein; im Vakuum der Quecksilberpumpe ging ziemlich konstant ein hellgelbes Öl bei etwa 198° über; gelegentliches Überspritzen war bei dem zähflüssigen Destillat aber nicht zu vermeiden.

Wird das rohe Acetal in Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von etwas konz. Schwefelsäure erwärmt, so erstarrt die Lösung zu einem gelben Brei des Ketons. Ausbeute: 7,4 g = 86 Proz. der Theorie. Prachtvolle, gelbe, breite weiche Nadeln aus Essigester. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzp. 162 bis 162,5°. Konz. Schwefelsäure löst mit prachtvoll eosinroter Farbe; die Nuance ist tiefer wie die der Lösung des p,p-Dichlordibenzalacetons[2]); Wasser fällt das Keton unverändert wieder aus.

0,2073 g gaben 0,5101 CO_2 und 0,0834 H_2O.
0,2695 g „ 0,2565 AgCl.
0,656 g in 17,6 g Benzol: Siedepunktserhöhung 0,330°.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OCl_2$	Gef.
C	67,33	67,11
H	3,96	4,36
Cl	23,48	23,55
M	303	301,6

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3000 (1906).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2998 (1906).

Digitized by Google

b) *Darstellung aus p-Chlorzimtaldehyd.*

p-Chlorzimtaldehyd, $Cl.C_6H_4.CH:CH.CHO$. 20 g p-Chlorbenzaldehyd und 10 g Acetaldehyd werden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit 8 Tropfen Diäthylamin versetzt; nach 24 Stunden gibt man weitere 5 Tropfen der Base zu. Nach 72 Stunden wird schwach angesäuert, auf dem Wasserbad auf $^1/_3$ konzentriert und der Aldehyd mit Äther isoliert. Man destilliert im Vakuum und fängt zunächst bis 130° (p = 14 mm), dann von 130—170° auf. Die erste Fraktion besteht aus fast reinem p-Chlorbenzaldehyd (etwa $^1/_3$ der angewandten Menge) und kann direkt für weitere Kondensationen verwendet werden. Aus der zweiten Fraktion (50—55 Proz. des angewandten Benzaldehyds) geht bei wiederholter Destillation bis 140° noch in der Hauptsache p-Chlorbenzaldehyd über (etwa 20 Proz.), dann steigt das Thermometer rasch. Die Fraktion von 140—170° wird in wenig Äther (25 ccm für 30 g) heiß gelöst und mit dem doppelten Volumen Petroläther (Siedep. 40—60°) versetzt. Feine schneeweiße, zu Warzen vereinigte Nädelchen, oder prachtvolle, zentimeterlange, stark lichtbrechende Säulen bei langsamer Krystallisation. Schmelzp. 62—62,5°. Siedepunkt 155—156° bei 14 mm. Ausbeute an reinem Aldehyd 35—40 Proz. des Benzaldehyds. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe.

0,1939 g gaben 0,4598 CO_2 und 0,0774 H_2O.
0,2682 g „ 0,2318 AgCl.

	Ber. für C_9H_7OCl	Gef.
C	64,86	64,67
H	4,20	4,43
Cl	21,32	21,38

Kondensation mit p-Chloracetophenon.[1]) 29 g Aldehyd und 26,9 g Keton (= 1 Mol.) werden in 300 ccm Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 ccm 5prozentigem Methylat versetzt. Die Lösung erwärmt

[1]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 68 und Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1812 (1909).

Digitized by Google

sich und erstarrt sofort zu einem hellgelben Krystallbrei. Man verdünnt mit Alkohol, filtriert und krystallisiert aus Benzol oder Essigester um. Ausbeute fast quantitativ. Schmelzp. 163—163,5°; etwas höher, wie der des auf dem anderen Wege dargestellten Ketons. Die Identität beider Präparate wurde durch die Mischprobe bewiesen.

0,2923 g gaben 0,2790 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{12}OCl_2$	Gef.
Cl	23,43	23,61

Das Keton entfärbt in Schwefelkohlenstofflösung etwa 2 Mol. Brom, das zweite Molekül wesentlich langsamer. Das Bromid ist farblos und schmolz roh bei 163—165° unter Zersetzung. Es wurde nicht weiter untersucht. Auffallenderweise gibt die Lösung im Anfang der Bromierung eine blaustichig rote Schwefelsäurereaktion; gegen Ende tritt sie erst nach einigem Stehen auf.[1])

Mit Phosphorpentachlorid reagiert das Keton in Benzollösung langsamer wie p,p-Dichlordibenzalaceton. Trotz mannigfach abgeänderter Versuche war das Ketochlorid nicht krystallisiert zu erhalten. Seine Schwefelsäurereaktion ist indigoblau mit roter Fluorescenz und gleicht der des Dibenzalacetonderivats.[2])

Acetal des 1,9-Diphenyl-nonatetren-2,4,6,8-ons-1,

$C_6H_5.CH(OCH_3).CH:CH.CH:CCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_5 \longrightarrow$
$C_6H_5.C(OCH_3)_2.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH:CH.C_6H_5.$

6,7 g Methyläther[3]) wurden mit 400 ccm 2 prozentiger Methylatlösung (auf Metall berechnet) 60 Stunden gekocht (die Zeit kann möglicherweise beträchtlich verkürzt werden). Die rotgelbe Lösung wird wie bei den im vorangehenden beschriebenen Versuchen aufgearbeitet.

[1]) Über anormale Erscheinungen bei der Addition von Brom an Cinnamylidenacetophenon vgl. Staudinger, Zeitschr. f. Naturw. 75, 439 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2998 (1906).

[3]) Diese Annalen 374, 86 (1910) und vorliegende Arbeit. Das verwendete Präparat war nicht ganz rein. Schmelzp. 114—116°.

Digitized by Google

Das Acetal erstarrt rasch zu einer bräunlichen Krystallmasse und wird mit kaltem Methylalkohol, in dem es sehr schwer löslich ist, angerieben. Ausbeute: 50 Proz. Die Mutterlauge enthält ein ebenfalls ziemlich schwer lösliches Öl, aus dem krystallisiertes Acetal nicht mehr isoliert werden konnte; doch entsteht bei der Verseifung das später beschriebene Keton. Das Acetal krystallisiert aus Petroläther (Siedep. 60—75°) in langen, harten, radial angeordneten glänzenden Prismen. Schmelzp. $115^1/_2$ bis $116^1/_2$°. Die Schwefelsäurereaktion ist mit der des Ketons identisch.

0,1940 g gaben 0,5889 CO_2 und 0,1256 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{24}O_2$	Gef.
C	83,08	82,79
H	7,23	7,24

1,9-Diphenyl-nonatetren-2,4,6,8-on-1,

$C_6H_5.CO.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Die Verseifung des Acetals erfolgt außerordentlich leicht. Da das Acetal schwer in Methylalkohol hineingeht, löst man in Äther, gibt Methylalkohol zu und destilliert den Äther ab. Zugabe einer Spur konz. Salzsäure färbt vorübergehend dunkel, dann rotgelb. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung zu einem goldgelben Krystallbrei. Feine, zu Warzen vereinigte Nädelchen aus Essigester, in dem das Keton in der Hitze leicht löslich ist. Aus Methylalkohol leuchtend goldgelbe, weiche Nadeln, die sich beim Absaugen verfilzen. Schmelzp. 126 bis 126,5°. Das Keton ist sehr schwer verbrennlich.

0,1856 g gaben 0,6008 CO_2 und 0,1050 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O$	Gef.
C	88,11	88,28
H	6,29	6,29

Konz. Schwefelsäure löst mit rotvioletter Farbe, die sich rasch verändert und innerhalb 15 Minuten bereits in ein wenig charakteristisches Braunviolett übergeht. Wird das Keton in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin und etwas Eisessig eine Stunde gekocht, so

Digitized by Google

krystallisiert beim Erkalten ein leuchtend ziegelroter Körper, der aber ein Gemisch ist; er gibt die Schwefelsäurereaktion des Ketons. Einstündiges Kochen mit Eisessig[1]) verwandelt in einen einheitlichen, hellgelblichen Körper, der aus Essigester in hellgelblichen, feinen Nädelchen vom Schmelzp. 164—165° krystallisiert. Die Lösungen fluorescieren nicht. Konz. Schwefelsäure gibt eine im ersten Moment grüne, dann blaue Lösung. Das Keton wird weiter untersucht.

5. Über den Alkohol des p,p-Dichlorcinnamylidenacetophenons.

Experimentelles.

1,5-Di-p-chlorphenyl-3-chlor-pentadien-2,4,[2])

$$Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4Cl \longrightarrow Cl.C_6H_4.CH_2.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4Cl.$$

10 g des Methoxylkörpers[3]) werden mit überschüssigem Zinkstaub (etwa 90 g) innig verrieben und bei Wasserbadtemperatur unter heftigem Turbinieren (wesentlich) in 300 ccm Eisessig rasch eingetragen. Die Reduktion ist beendet, wenn die blaue Farbreaktion der Lösung mit konz. Schwefelsäure[4]) verschwunden bzw. durch eine unscheinbare grünliche Färbung ersetzt ist; ist dieser

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4411 (1909) und demnächst zu publizierende eigene Versuche.

[2]) Zum Teil nach Versuchen von F. Caspari (Dissertation Straßburg 1909).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3000 (1906). In der dort gegebenen Vorschrift ist das nachträgliche Konzentrieren in der Hitze schädlich. Man läßt nach Zugabe des Chlorids 5 Minuten stehen, gießt in Wasser und isoliert direkt mit Äther. Dem Rohprodukt etwa beigemengtes Keton (aus etwa verwendetem rohem Chlorid stammend) entfernt man durch Aufnehmen in nicht zu wenig Petroläther, aus dem der Methyläther nur langsam auskrystallisiert, so daß in der Kälte filtriert werden kann. Das beim Abdestillieren des Petroläthers erhaltene Rohprodukt wird mit kaltem Methylalkohol angerieben und ist für die Reduktion genügend rein.

[4]) a. a. O.

Digitized by Google

Punkt nach etwa 15 Minuten nicht erreicht, so muß Zinkstaub nachgegeben werden. Man filtriert, wäscht gut mit Äther nach, entsäuert mit Natronlauge und läßt die gelbe, meist etwas grün fluorescierende ätherische Lösung vorteilhaft 24 Stunden zur Abscheidung geringer Mengen eines flockigen Nebenproduktes über Chlorcalcium stehen. Das Rohprodukt krystallisiert rasch und wird mit einem Gemisch aus Äther und Petroläther von schmierigen Nebenprodukten[1]) befreit. Ausbeute: 5,5 g im Durchschnitt (bei einzelnen Versuchen etwas schwankend, von 4,5—6,2 g). Leicht löslich in heißem Aceton (25 g in 35 ccm, harte Nadeln), schwerer in Petroläther (Siedep. 60—75°, derbe, regelmäßig angeordnete Prismen) und Alkohol (große, harte Blätter). Eine gelbliche Verunreinigung haftet dem in reinem Zustand farblosen Körper hartnäckig an, ohne den Schmelzpunkt merklich zu beeinflussen. Schmelzp. 103—104° (schon bei mäßig raschem Erhitzen findet man ihn leicht um einig Grade höher, obwohl Zersetzung beim Schmelzen nicht eintritt).

0,1357 g gaben 0,3145 CO_2 und 0,0509 H_2O.
0,2478 g „ 0,3285 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{18}Cl_2$	Gef.
C	63,06	63,22
H	4,01	4,17
Cl	32,92	32,80

Konz. Schwefelsäure löst das Chlorid nur sehr langsam mit grüner Farbe und braunroter Fluorescenz; die Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd ist farblos. Brom wird in Schwefelkohlenstoff- oder Tetrachlorkohlenstoff-

[1]) Sie stammen von der Reduktion des Ketons, dessen Bildung durch Einwirkung von Eisessig auf den Methyläther nicht ganz zu vermeiden ist. Bei einem Versuch mit 1 g haben wir die Menge der abgespaltenen Salzsäure in den wäßrigen Laugen zu etwa 50 Proz. der Theorie bestimmt, was mit den Ausbeuten an Monochlorid gut übereinstimmt. Ein Ersatz von Chlor gegen Wasserstoff kann bei der Reduktion nicht stattfinden, da der hierbei entstehende chlorfreie Methyläther nur sehr langsam reduziert wird und durch eine charakteristische Schwefelsäurereaktion leicht nachweisbar ist.

Digitized by Google

lösung rasch aufgenommen, mehr wie 2 Atome jedoch nur unter beträchtlicher Bromwasserstoffentwicklung. Krystallisierte Additionsprodukte waren trotz mannigfach abgeänderter Bedingungen sowohl bei Einwirkung von 2, wie 4 At. Brom nur in minimaler Menge zu isolieren.

Der Ersatz des aliphatisch gebundenen Chloratoms gegen Wasserstoff gelingt unter normalen Bedingungen nicht. Der Körper wurde bei folgenden Versuchen unverändert zurückgewonnen und durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert: 1. 24 stündige Einwirkung von amalgamiertem Aluminium und Wasser auf die ätherische Lösung. 2. Dreistündiges Kochen mit verkupfertem Zinkstaub in Alkohol. 3. Dreistündiges Kochen der Eisessiglösung mit Zinkstaub.

Das Chlorid scheidet auch bei 24 stündigem Kochen aus einer Lösung von Jodnatrium in Aceton[1]) kein Jod ab; ebensowenig reagierte es beim Kochen mit Kaliumacetat in Eisessiglösung oder mit wäßrigem Pyridin.

Oxydation mit Permanganat[2])

(Auftreten von p-Chlorphenylessigsäure),

$Cl.C_6H_4.CH_2.CH||:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl.$

Verwendet: 8,1 g Chlorid und 18,5 g Permanganat (ber. 18,2 g für 7 At. O) in zusammen 1400 ccm Aceton.

Die Menge der Rohsäuren betrug 4,3 g. Aus den gereinigten Natriumsalzen fiel beim Ansäuern eine feste weiße Säure (3,55 g; Schmelzp. 220—231°, geringes Schmelzen bereits bei 160–170°). Sie wurde zur Reinigung mit kaltem Chloroform kurz extrahiert und aus heißem Chloroform umkrystallisiert (2,5 g), Schmelzp. 234—236° = p-Chlorbenzoesäure (Mischprobe). Der ursprünglichen wäßrigen Mutterlauge entzog Äther geringe Mengen einer Säure, die zu gelblichen, etwas öligen Krystall-

[1]) Finkelstein, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1528 (1910).

[2]) Vgl. Abschnitt 2 des speziellen Teils.

Digitized by Google

blättern erstarrte. Weiße, flache Nadeln aus hochsiedendem Petroläther (Siedep. 75—95°); beim Umkrystallisieren blieb eine gelbe Schmiere ungelöst. Schmelzp. 104—106,2°. Mischprobe mit p-Chlorphenylessigsäure[1]) vom Schmelzp. 105—106°: 104—106,5°. An reiner Säure konnten nur etwa 0,2 g isoliert werden; es dürfte das darauf zurückzuführen sein, daß Phenylessigsäure als Produkt der Oxydation mit Permanganat erfahrungsgemäß nur schwer gefaßt werden kann.[2]) Aus den Chloroformauszügen der rohen p-Chlorbenzoesäure (vgl. oben) war die Säure nicht rein abzuscheiden, obwohl auch die leichtere Löslichkeit ihres Calcium- und Bariumsalzes die Trennung ermöglichen sollte. Die Aufarbeitung der Braunsteinsäuren ergab ebenfalls nur p-Chlorbenzoesäure, die, wie oben beschrieben, gereinigt wurde. Schmelzp. 234—236°. Aus den neutralen Oxydationsprodukten (3,1 g) wurden geringe Mengen p-Chlorbenzaldehyd isoliert, der in Nadeln heraussublimierte. Schmelzp. 48—49°.

1,5-Di-p-chlorphenyl-1-methoxy-pentadien-2,4,

$$Cl.C_6H_4.CH_2.CH{:}CCl.CH{:}CH.C_6H_4.Cl \longrightarrow Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH{:}CH.CH{:}CH.C_6H_4.Cl.$$

Das Chlorid reagiert mit 0,5 prozentigem Methylat bereits in der Kälte. Zu der umstehenden Tabelle wurde die Substanz in 10 ccm Äther gelöst und bei Zimmertemperatur mit 40 ccm der Methylatlösung versetzt. Die Bestimmung des abgespaltenen Chlors erfolgte in früher beschriebener Weise[3]), nur mit dem Unterschied, daß die einzelnen Versuche getrennt angesetzt wurden.

---

[1]) Aus p-Chlorbenzylcyanid [Journ. prakt. Chem. **67**, 377 (1903)]. Die Verseifung des Nitrils gelingt glatt und mit einer Ausbeute von über 80 Proz. nach einer von Städel [Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1764 (1879)] angegebene Methode. Die über das Natriumsalz gereinigte Säure ist sofort rein. Schmelzp. 105—106°.

[2]) Vgl. u. a. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3050 (1906).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1816 (1909).

Digitized by Google

Substanz	Zeit Stunden	Verbrauch $^n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung ccm	Cl gefunden Proz.	Cl berechnet für 1 At.
0,2574	1 + 10′	3,00	4,14	10,97
0,2594	10	8,07	11,04	
0,2698	24	8,50	11,18	

Ist das Chlorid nicht gelöst, so erfolgt die Einwirkung wesentlich langsamer. Als bei einem Versuche 3 g Chlorid mit 75 ccm 0,5 prozentigem Methylat 36 Stunden in Berührung blieben, dabei 15 Stunden in der Kugelmühle, enthielt das Ungelöste neben Kochsalz noch 1,35 g reines, unverändertes Chlorid, die Lösung 1,4 g reines Umsetzungsprodukt. Zwischenprodukte der Reaktion sind also nicht zu fassen.

Zur Darstellung des Methoxylderivats muß in der Hitze gearbeitet werden (vgl. unten). 5 g feinstgepulvertes Chlorid werden zu 75 ccm einer bereits siedenden, 0,5 prozentigen Methylatlösung gegeben und 30 Min. gekocht; bereits nach 8—10 Min. ist alles mit schwach rötlichbrauner Farbe in Lösung gegangen. Man gießt in Wasser und isoliert mit Äther, der sich häufig schwach rosa anfärbt. Das zunächst ölige Reaktionsprodukt erstarrt rasch beim Anreiben mit Methylalkohol. (3—3,5 g, Schmelzp. 64—67°.) Man krystallisiert aus nicht zu wenig Methylalkohol (etwa 20 ccm); eine zuweilen während der Krystallisation auftretende geringe ölige Abscheidung geht bei gelindem Anwärmen dauernd in Lösung. Aus der Mutterlauge können weitere Mengen isoliert werden, wenn man sie auf etwa die Hälfte konzentriert, von dem in der Kälte rasch ausfallenden Öl abgießt und 24 Stunden stehen läßt; das Öl wird in der Lauge wieder gelöst und erneut so behandelt. Auch bei diesem Verfahren entsteht zuweilen das später beschriebene Isomere, wenn auch nur in untergeordneter Menge. Meist erhielten wir aus Methylalkohol direkt ein einheitliches Präparat, nur selten mußte das später angegebene Trennungsverfahren angewendet werden.

Digitized by Google

Weiße, radial angeordnete, harte Nadeln. Schmelzpunkt 79—79,5°. Ausbeute 60—70% an reinem Produkt.

0,1597 g gaben 0,3963 CO_2 und 0,0743 H_2O.
0,1823 g „ 0,1668 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{16}OCl_2$	Gef.
C	67,73	67,68
H	5,10	5,21
Cl	22,25	22,68

Konz. Schwefelsäure löst zunächst mit rotstichig blauer Farbe und prächtig carminroter Fluorescenz[1]); die Lösung verändert sich rasch und wird schließlich gelbgrün mit braunroter Fluorescenz. Bei Wasserbadtemperatur erfolgt der Umschlag in wenigen Augenblicken. Die Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd ist schwach gelbgrün mit deutlich braunroter Fluorescenz.

Oxydation mit Permanganat

(Bildung von p-Chlorphenyl-1-methoxyessigsäure),

$Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH{:}CH.CH{\|}CH.C_6H_4.Cl$.

Verwendet: 3,5 g Substanz und 9,5 g Permanganat (ber. für 8 At. O = 9,1 g) in 800 ccm Aceton. Die wäßrigen Braunsteinauszüge gaben reichliche Fällung von oxalsaurem Kalk.

Gewicht der gesamten Rohsäuren: 2,18 g. Aus der auf 12 ccm konzentrierten Lösung der gereinigten Natriumsalze krystallisierten 0,27 g eines Natriumsalzes in großen, silberglänzenden Blättern. Die Säure, die daraus zunächst als ölige Trübung fiel, wurde mit Äther isoliert und erstarrte bald zu glänzenden Nadeln. Harte, einheitliche, zu Warzen vereinigte Prismen aus Benzol-Petroläther. Schmelzp. 82,5–83,5°. Mischprobe mit p-Chlorphenyl-1-methoxyessigsäure (vgl. später) vom Schmelzp. 83—84°: do.[2]).

[1]) Die Schwefelsäurelösung des in der 3-Stellung chlorierten Körpers [Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2999 und 3000 (1906)] zeigt ein viel grünsticheres Blau. Das Rot der Fluorescenz ist gelbstichiger.

[2]) Wir erhielten die gleiche Säure, als wir 5 g des β-Chlormethyläthers $Cl.C_6H_4.CH:CH.CCl:CH.CH(OCH_3).C_6H_4.Cl$ in genau der gleichen Weise oxydierten und aufarbeiteten. Isoliert: 0,78 g. Schmelzpunkt des Rohprodukts 81—83°, Mischprobe. Daneben p-Chlorbenzoesäure. Schmelzp. 235—236°.

Digitized by Google

Die Mutterlauge dieses Natriumsalzes gab mit Säuren direkt eine feste, weiße Fällung; sie wurde mit Äther isoliert, hinterblieb direkt fest und war nach dem Anreiben mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Äther und Petroläther reine p-Chlorbenzoesäure (0,85 g). Schmelzpunkt 235—236° (Mischprobe).

Die neutralen Oxydationsprodukte bildeten ein gelbes Öl, das intensiv nach Benzoesäureester roch. Zu seiner Isolierung wurde kurze Zeit mit Dampf destilliert, das farblose, leicht flüchtige Destillat mit Äther gesammelt und mit Soda von etwas p-Chlorbenzoesäure, mit Bisulfit von etwas Aldehyd befreit. Der Ester erstarrte jetzt fast vollständig beim Impfen. Schmelzpunkt des auf Ton abgepreßten und mit gekühltem Petroläther gewaschenen Präparats: 40,5—42,5°. Mischprobe mit p-Chlorbenzoesäuremethylester: 41,2—43°.

p-Chlorphenyl-1-methoxy-essigsäure (*p-Chlor-methyläther-mandelsäure*),

$$Cl.C_6H_4.CH(OH).COOH \longrightarrow Cl.C_6H_4.CHCl.COCl \longrightarrow Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).COOH.$$

Die Darstellung ist der der nichtsubstituierten Säure nachgebildet.[1])

p-Chlormandelsäure. Die Säure ist bis jetzt nur aus ω-Dibrom-p-chloracetophenon erhalten worden[2]), nach dem dort angegebenen Schmelzpunkt zu schließen, aber nicht ganz rein. Wir erhielten das Nitril aus p-Chlorbenzaldehyd nach der von Henle[3]) für Mandelsäurenitril gegebenen Vorschrift. Zur Verseifung wurde mit 45 ccm konz. Salzsäure bis zur Lösung erwärmt und wenig eingedampft. Zur Reinigung verwandelten wir diese Lösung direkt in das Natriumsalz, entfernten geringe Mengen

[1]) a. a. O.

[2]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 70 (1899).

[3]) Org. Praktikum S. 119, (1909). Die Angabe, daß das Nitril über die Bisulfitverbindung nicht erhalten werden könne, trifft demnach nicht zu [vgl. Journ. prakt. Chem. **65**, 258 (1902)].

Digitized by Google

Schmiere durch Ausäthern der alkalischen Lösung und isolierten die Säure mit Äther. Feine, weiße Nadeln aus viel Benzol. Schmelzp. 119—120°. Ausbeute gut.

0,1488 g gaben 0,1155 AgCl.

	Ber. für $C_8H_7O_3Cl$	Gef.
Cl	19,02	19,20

Chlorid der p-Chlorphenylchloressigsäure. 18,7 g Mandelsäure wurden mit 42 g (= 2 Mol.) Phosphorpentachlorid zunächst eine halbe Stunde auf dem Wasserbad, dann 3 Stunden im Ölbad zum Sieden erhitzt. Nach dem Absaugen des Phosphoroxychlorids wurde der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Das Chlorid ging als schwach gelbliches Destillat bei 129—132° (p = 20 mm) über und wurde direkt weiter verarbeitet. Ausbeute: 20 g.

p-Chlormethyläthermandelsäure. 12 g Chlorid wurden mit 20 ccm Methylalkohol gemischt und nach beendeter Reaktion mit 3,7 g Natrium in 30 ccm Methylalkohol 3 Stunden gekocht; nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand zur Verseifung des Esters direkt mit einer Lösung von 15 g Kali in 75 ccm Wasser $^3/_4$ Stunden gekocht. Die *stark verdünnte* Lösung ätherten wir zunächst alkalisch aus und isolierten dann die Säure mit Äther. Sie bildete zunächst ein gelbes Öl, das langsam erstarrte; geringe ölige Anteile ließen sich durch Abpressen entfernen. Ausbeute: 9 g. Harte, glänzend weiße, radial angeordnete Prismen aus Benzol-Petroläther (2:1). Schmelzp. 85—86°.

0,2018 g gaben 0,3986 CO_2 und 0,0865 H_2O.
0,1988 g „ 0,1449 AgCl.

	Ber. für $C_9H_9O_3Cl$	Gef.
C	53,86	53,87
H	4,49	4,76
Cl	17,70	17,62

Isomeres 1,5-Di-p-chlorphenyl-methoxypentadien,

$Cl.C_6H_4.CH:CH.CH(OCH_3).CH:CH.C_6H_4Cl$ (?).

Wir erhielten den Körper, im Gemenge mit dem oben beschriebenen Isomeren, aber offenbar vorwiegend,

Digitized by Google

wenn wir das Methylat nicht in der Siedehitze einwirken ließen, sondern in der Kälte zu einer konzentrierten Benzollösung des Chlorids zugaben und die auf 24 Stunden ausgedehnte Einwirkung durch zeitweises Erwärmen auf 45—50° und häufiges Umschütteln unterstützten. Das in der gleichen Weise isolierte Rohprodukt zeigte dann zwar einen ungefähr gleichen Schmelzpunkt (60—69°), krystallisierte aber aus Methylalkohol nicht in den derben harten Nadeln, sondern viel voluminöser und weicher; auch blieb der Schmelzpunkt niedrig und unscharf. Die Trennung ist mühsam; sie gelingt durch Krystallisieren aus Petroläther vom Siedep. 60—75°. Der neue Körper krystallisiert daraus in dünnen, weichen, radial angeordneten Blättchen, von denen die großen, derben harten Warzen des oben beschriebenen Isomeren unschwer mechanisch ausgelesen werden können. Ist er erst angereichert, so genügt zur völligen Reinigung zweimaliges Umkrystallisieren aus dem gleichen Lösungsmittel, in dem er wesentlich schwerer löslich ist. Harte, rein weiße Blätter. Schmelzp. 108—108,5°. Beimengung des Isomeren vom Schmelzp. 79° ergibt starke Depression. Die Schwefelsäurereaktion ist sowohl in ihrer ursprünglichen Nuance, wie der ihrer sekundären Veränderungen mit der des isomeren Körpers vollkommen identisch.

0,1638 g gaben 0,4050 CO_2 und 0,0744 H_2O.
0,1875 g „ 0,1682 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{16}OCl_2$	Gef.
C	67,73	67,43
H	5,10	5,08
Cl	22,25	22,19

Zur *Oxydation* wurden auf 2 g des Methyläthers 6 g Permanganat in 600 ccm Aceton verwendet. Die Menge der Rohsäuren betrug 1 g. Aus der gereinigten Lösung der Natriumsalze konnte das schwerlösliche, charakteristische Natriumsalz der p-Chlormethyläthermandelsäure nicht isoliert werden.

Digitized by Google

1,5-Di-p-chlorphenyl-1-oxypentadien-2,4
(Alkohol des p,p-Dichlorcinnamylidenacetophenons),
$Cl.C_6H_4.CH_2.CH:CCl.CH:CH.C_6H_4.Cl \longrightarrow$
$Cl.C_6H_4.CH(OH).CH:CH.CH:CH.C_6H_4Cl.$

Das Chlorid wird beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Normalnatronlauge auf der Maschine nicht angegriffen. Ebensowenig reagierte, selbst bei siebenstündiger Einwirkung, Silberoxyd, wenn es in der für die Darstellung der Chlorcarbinole üblichen Weise mit der ätherischen Lösung des Chlorids geschüttelt wurde; das Chlorid wurde unverändert zurückgewonnen. Die im folgenden gegebene Vorschrift ist das Resultat zahlreicher, mannigfach abgeänderter Versuche.

Zur siedenden Lösung von 2 g Chlorid in 70 ccm reinem Aceton und 22 ccm Wasser gibt man 8 ccm 4 prozentige Natronlauge viertelstündig in vier Portionen und kocht im ganzen $1^1/_2$ Stunden. Zuweilen tritt auf den ersten Zusatz der Lauge eine rasch verschwindende Violettfärbung ein, die rasch in ein, dann bleibendes, helles Braun übergeht. Man isoliert mit Äther unter Vermeidung höherer Temperatur. Das Rohprodukt bildet ein gelbes Öl, das unter Petroläther (Siedep. 60—75°) beim Stehen in der Kälte allmählich derbe Krystalle absetzt; durch vorsichtigen Zusatz von wenig Äther geht die begleitende gelbe Schmiere in Lösung. Ausbeute: 0,6—0,7 g, die bereits ziemlich rein sind.[1]) Derbe, blendend weiße Prismen aus einem Gemisch von Äther und siedendem Petroläther. Schmelzp. 111—112°. Zuweilen krystallisiert die Schmelze wieder; andere Prä-

[1]) Die Chlorabspaltung ist unter diesen für die Ausbeute günstigsten Bedingungen noch keine ganz vollständige; eine Bestimmung des abgespaltenen Chlors in der wäßrigen, ausgeätherten Lauge ergab: 9,90 Proz. statt ber. 10,97 (2,010 g gaben 0,805 AgCl). Die Verarbeitung größerer Mengen auf einmal gab unsichere Resultate. Die geringere Ausbeute dürfte damit zusammenhängen, daß, nach einer freundlichen Privatmitteilung von Prof. Thiele, das Chlorid in Acetonlösung mit Alkalien bei Ausschluß hydroxyl-

Digitized by Google

parate zeigten die früher bei den Chlorcarbinolen beobachtete Zersetzungserscheinung: die zunächst klare Schmelze trübt sich plötzlich unter Abscheidung von Wasser, das bei der Temperatur des Schmelzpunktes unter Blasenbildung entweicht.

0,1527 g gaben 0,3724 CO_2 und 0,0653 H_2O.
0,2617 g „ 0,2468 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{14}OCl_2$	Gef.
C	66,88	66,51
H	4,59	4,75
Cl	23,28	23,33

Die Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure ist sowohl in der ursprünglichen Nuance, wie den sekundär auftretenden Färbungen mit der des zugehörigen Methyläthers (vgl. oben) identisch.

Die Oxydation zu dem zugehörigen Keton ist bis jetzt nicht gelungen; wir behandelten zu diesem Zweck die Eisessiglösung des Carbinols mit Bleidioxyd oder der berechneten Menge Chromsäure, erreichten aber nur Angriff an den ungesättigten Bindungen. Bei zweitägigem Durchleiten von Luft durch die mit etwas Alkali und Wasser versetzte Acetonlösung blieb das Carbinol unverändert. Die Versuche werden fortgesetzt.

Die *Überführung in den Methyläther* gelang, als wir 0,7 g in 10 ccm Methylalkohol unter Zusatz von zwei Tropfen konz. Salzsäure 50 Minuten kochten. Beim Erkalten krystallisierten 0,5 g des beschriebenen, niedrig schmelzenden Isomeren. Schmelzp. 79—79,5° (Mischprobe). Der scharfe und hohe Schmelzpunkt beweist die Abwesenheit des isomeren Äthers, da er auf diese Weise nicht abgetrennt wird.

---

haltiger Agenzien in anderer Weise kompliziert verändert wird [vgl. dazu diese Annalen **376**, 270 (1910)]. Bei der Schwerlöslichkeit des Chlorids läßt sich eine günstigere Wasserkonzentration nicht erreichen. Unsere Mutterlaugen enthielten ein gelbes Öl, das zwar die unten beschriebene Schwefelsäurereaktion des Carbinols intensiv gab, aber auch bei langem Stehen krystallisierte Produkte nur in minimaler Menge abschied.

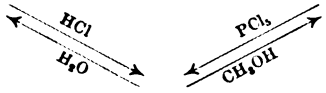
Digitized by Google

Bei Ausschluß von Säure wird das Carbinol von Methylalkohol nicht verändert. Ätherische Diazomethanlösung wirkt in der Kälte nicht ein.

1,5-Di-p-chlorphenyl-1-chlor-pentadien-2,4,

$Cl.C_6H_4.CH(OH).CH:CH.CH:CH.C_6H_4.Cl$

$Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH:CH.CH:CH.C_6H_4.Cl$



$Cl.C_6H_4.CHCl.CH:CH.CH:CH.C_6H_4.Cl.$

a) *Aus dem niedrig schmelzenden Methyläther*[1]). Man giebt 4,64 g fein gepulverten Methyläther zu der kalten Lösung von 2,8 g Phosphorpentachlorid (= 1 Mol.) in 80 ccm Benzol.[2]) Die Lösung wird unter schwacher Erwärmung rötlichgelb und dann farblos. Man saugt jetzt Benzol und Phosphoroxychlorid bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur an der Pumpe ab. Das Chlorid erstarrt rasch zu einem harten, schwach grünlichen Krystallkuchen. Ausbeute fast quantitativ. Das Rohprodukt ist in diesem Zustand nicht haltbar. Die Reinigung verlangt einige Übung; Feuchtigkeit ist peinlichst fernzuhalten. Man schmilzt das rohe Chlorid mit wenig reinem Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbad ein und versetzt mit ziemlich viel Petroläther (Siedep. 20—40°). Nur bei sehr reinen Rohprodukten, wie man sie selten erhält, bleibt die Lösung hierbei klar; meist fallen

[1]) Da, wie im folgenden gezeigt wird, das Chlorid auch aus dem hochschmelzenden Isomeren entsteht, ist eine Trennung nicht nötig.

[2]) Das Chlorid entsteht auch bei der Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die mit Chlorcalcium versetzte Benzollösung des Methyläthers, nur sehr viel unreiner. Die Umsetzung mit Salzsäure erfolgt sehr rasch, und gibt sich durch eine ähnliche oberflächliche Violettfärbung des Chlorcalciums zu erkennen, wie sie allgemein bei der Rückbildung der Ketochloride aus Carbinolen und Methyläthern auftritt.

Digitized by Google

kleinere oder größere Mengen einer grünlichen Schmiere, die man durch nicht zu wenig scharf getrocknete, reine Tierkohle adsorbiert. Die unter Feuchtigkeitsausschluß filtrierte Lösung soll rein hellgelb sein und sich auf Zusatz von reichlich mehr Petroläther nicht ölig trüben; sonst ist zu wenig Schmiere ausgefällt worden. Meist schwach gelblich gefärbte, zu rundlichen Gebilden angeordnete Kryställchen. Schmelzp. 88—89°. Die Schmelze der reinen Substanz ist hellgelb und krystallisiert wieder; zuweilen beginnt an einzelnen Punkten eine lokale Zersetzung unter Grünfärbung, die sich der ganzen Schmelze mitteilt. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln außer Petroläther, relativ schwer löslich in Äther.

0,1483 g gaben 0,3439 CO_2 und 0,0571 H_2O.
0,1427 g „ 0,1844 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{18}Cl_8$	Gef.
C	63,06	63,24
H	4,02	4,31
Cl	32,17	31,97

b) *Aus dem hochschmelzenden Methyläther.* 0,93 g wurden in genau der gleichen Weise mit 0,6 g (= 1 Mol.) Phosphorpentachlorid in 20 ccm Benzol umgesetzt und aufgearbeitet. Die Lösung erwärmte sich schwach, färbte sich aber *nicht.* Das Rohprodukt war nach Aussehen und Verhalten identisch. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff-Petroläther: 83—84°. Mischprobe.

c) *Aus dem Carbinol*: Als das Carbinol in der gleichen Weise mit Phosphorpentachlorid umgesetzt werden sollte, löste es sich nur langsam; die Lösung färbte sich violett und trübte sich wolkig. In dem grünen, dauernd öligen Reaktionsprodukt war das Chlorid nicht nachzuweisen. Offenbar bewirkt das Phosphorpentachlorid zunächst Anhydridbildung.

Die Überführung in das Chlorid gelingt hier dagegen mit Salzsäure: 0,7 g wurden in 50 ccm thiophenfreiem Benzol nach Zugabe von Chlorcalcium unter

Digitized by Google

Kühlung mit gasförmiger Salzsäure behandelt; die Lösung trübte sich sofort; das Chlorcalcium färbte sich violett an. Nach zweistündigem Stehen wurde die überschüssige Salzsäure an der Pumpe abgesaugt und die Lösung filtriert. Das Chlorid erstarrte in der charakteristischen Weise. Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren: 79—81° (klar 84°). Mischprobe. (Die Reinigung war bei der kleinen Menge nicht sonderlich geglückt.)

Komplexverbindungen.

Konz. Schwefelsäure löst unter Salzsäureentwicklung mit der gleichen Farbe, und unter den gleichen Erscheinungen, wie sie ausführlich bei dem Methyläther beschrieben ist.

Die Lösung in *flüssigem Schwefeldioxyd* ist intensiv in dem gleichen Ton gefärbt, verblaßt aber in etwa $^1/_4$ Stunde. Über die Leitfähigkeit wird an anderer Stelle berichtet werden.

Zinntetrachlorid gibt mit der Benzollösung einen tief gefärbten Niederschlag.

$C_{17}H_{13}Cl_3 . 3HgCl_2$: 3 g Quecksilberchlorid (= über 4 Mol.) wurden in 75 ccm absoluten Äthers gelöst und mit der ätherischen Lösung von 1 g Chlorid versetzt. Der sofort ausfallende, äußerst voluminöse Niederschlag wurde unter tunlichstem Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit Äther gewaschen. Dunkles Pulver, das beim Reiben grünen Metallglanz annimmt.

0,1695 g gaben 0,1904 AgCl.[1])
0,4206 g „ 0,2506 HgS.

Ber. für $C_{17}H_{13}Cl_3 . 3HgCl_2$[2])		Gef.
Cl	28,11	27,79
Hg	52,80	51,34

[1]) Über die Ausführung der Analysen vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3284 (1904).

[2]) Für den Komplex mit $2HgCl_2$ berechnet sich 28,71 Cl und 46,07 Hg. Der etwas zu niedrig gefundene Wert für Quecksilber dürfte damit zusammenhängen, daß die Behandlung der überaus voluminösen Verbindung sehr schwierig ist.

Digitized by Google

In Äther ist die Komplexverbindung nicht unbeträchtlich unter Dissoziation in die Komponenten löslich; bei Überschuß von Quecksilberchlorid bietet sie aber einen ausgezeichneten Nachweis für das Chlorid, da das Carbinol und sein Methyläther nicht gefällt werden.

Wird die Quecksilberverbindung in Äther suspendiert und mit Chlornatriumlösung zersetzt, so entstehen merkwürdigerweise nicht unbeträchtliche Mengen p,p-Dichlorcinnamylidenacetophenon. Da das Keton weder aus freiem Carbinol, noch bei der Umsetzung des freien Chlorids mit Wasser nachzuweisen ist, so liegt hier vielleicht eine Aufnahme von Sauerstoff vor, die in ähnlicher Weise durch die Komplexbildung bedingt ist, wie es Pfeiffer für die Aufnahme von Wasser und Benzol vermutet.[1])

Umsetzung mit Methylalkohol und Wasser.

a) *Rückbildung des Methyläthers.* 0,4 g wurden in wenig Äther gelöst und mit 7 ccm Methylalkohol versetzt. Aus der Lösung krystallisierten 0,22 g einheitliche Prismen. Schmelzp. 79—79,5°. Mischprobe. Der aus der Mutterlauge isolierte Rest schmolz nach dem Anreiben mit wenig Petroläther bei 74,5—76°. Auch hierbei ist nur das eine Isomere entstanden. Weniger glatt verlief ein Versuch, bei dem das Chlorid in wenig Benzol gelöst und mit 10 ccm 0,5 prozentigem Methylat umgesetzt wurde. Das Rohprodukt schmolz niedrig und verhielt sich ungefähr wie das bei der Darstellung des Methyläthers erhaltene. Beim Umkrystallisieren entstand der einheitliche Äther vom Schmelzp. 78—79°.

b) *Rückbildung des Carbinols.* Die Geschwindigkeit der Umsetzung mit Wasser wurde nach der früher[2]) ausgearbeiteten Methode gemessen. Die Substanz war in 100 ccm Äther gelöst und wurde mit 200 ccm Wasser geschüttelt.

---

[1]) Diese Annalen **383**, 117 (1911).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2169 (1909).

Digitized by Google

Zeit Min.	Substanz g	Verbrauch $^n/_{10}$-KOH ccm	Gefunden Chlor Proz.	Berechnet für 1 Chlor Proz.
15	0,7060	4,32	2,17	
30	0,7060	8,52	4,28	
60	0,7060	12,66	6,37	
160	0,7060	18,61	9,36	10,72
470	0,7060	20,93	10,53	
etwa 20^h	0,7060	20,93	10,53	$t = 16—17°$

Aus der ätherischen Lösung konnte das Carbinol isoliert werden. Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 110,5—111°. Mischprobe.

Wir erhielten das Carbinol ferner beim Schütteln der ätherischen Lösung des Chlorids mit Silberoxyd und Kieselgur[1]) und bei dreistündigem Schütteln mit einprozentiger Natronlauge. Die Präparate waren nach einmaligem Umkrystallisieren rein; die Ausbeute überstieg bei keinem Verfahren 30 Proz. des Chlorids.

Oxydation des Chlorids mit Ozon[2])[3]),

$Cl.C_6H_4.CHCl.CH:\|CH.CH:\|CH.C_6H_4.Cl.$

Oxydiert wurden 4,5 g reines Chlorid.

Zur ersten Spaltung stand das Ozonid 24 Stunden mit kaltem Wasser und wurde dann kurz in siedendem Wasser erwärmt. An Säuren wurden isoliert: 0,7 g p-Chlorbenzoesäure. Schmelzp. 235—236°. Mischprobe. Der Rohsäure beigemengt war eine chlorhaltige Säure, die beim Erwärmen der Sodalösung reichlich Chlor ab-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2698 (1907).

[2]) Vgl. hierzu Abschnitt 1 des speziellen Teils.

[3]) Eine einfachere Konstitutionsbestimmung versuchten wir auf Grund der folgenden Überlegung: es konnte das Chlorid bei intensiver Belichtung Salzsäure unter Bildung eines Methylenderivats abspalten und bei Sauerstoffgegenwart in der gleichen Weise in p,p-Dichlorcinnamylidenacetophenon übergehen, wie aus Chloroform Phosgen entsteht. Wir leiteten daher unter gleichzeitiger Wasserkühlung trockne Luft durch eine mit der Quarz-Quecksilberlampe bestrahlte Benzollösung des Chlorids. Die in 6 Stunden abgespaltene Menge Salzsäure war aber nur gering.

Digitized by Google

spaltete; ihr leicht lösliches Zersetzungsprodukt, der Mutterlauge mit Äther entzogen, erstarrte beim Impfen mit p-Chlormandelsäure. Schmelzp. 113,5—115,5°. Mischprobe. Wie sich beim Umkrystallisieren aus Benzol zeigte, scheinen kleine Mengen einer dritten Säure beigemengt zu sein. Aus der Bisulfitlösung erhielten wir 0,4 g eines schwach öligen, festen Aldehyds. Schmelzpunkt (nach dem Abpressen auf Ton) 46—47°. Mischprobe mit p-Chlorbenzaldehyd. Wie sich im weiteren Verlauf herausstellte, war der Aldehyd nicht ganz vollständig herausgeschafft.[1])

Bei der zweiten Spaltung (3,1 g Neutralprodukte, siebenstündiges Kochen) entstanden 0,25 g p-Chlorbenzoesäure (Schmelzp. 232—234°, Mischprobe) und nur sehr wenig der leicht löslichen Säure. Die Bisulfitlösung enthielt 0,4 g eines Körpers, der Fehlingsche Lösung stark reduzierte und von dem eine mindestens ebenso große Menge noch in den verbleibenden neutralen Resten enthalten war und durch Anreiben mit Äther-Petroläther isoliert wurde. Geringe Mengen beigemengten p-Chlorbenzaldehyds oxydierten sich beim Liegen an der Luft und konnten mit Soda entfernt werden. Weiße, einheitliche, geruchlose Nadeln, identisch mit auf synthetischem Wege dargestelltem p-Chlorbenzoylcarbinol. Schmelzpunkt (nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin, Siedepunkt 75—95°) 121—123°, mit den charakteristischen Sublimationserscheinungen, die bei dem synthetischen Produkte beschrieben sind. Mischprobe.

p-Chlorbenzoylcarbinol,

$$Cl.C_6H_4.CO.CH_2Br \longrightarrow Cl.C_6H_4.CO.CH_2.(O.COCH_3)$$
$$\dashrightarrow Cl.C_6H_4.CO.CH_2(OH).$$

Die Darstellung ist der des nicht substituierten Alkohols nachgebildet.[2])

[1]) Wir machten auch sonst die Erfahrung, daß p-Chlorbenzaldehyd der ätherischen Lösung mit Bisulfit viel schwerer entzogen wird wie Benzaldehyd.

[2]) Vgl. Am. chem. Journ. **35**, 120 (1906).

Digitized by Google

Acetat des p-Chlorbenzoylcarbinols. Umkrystallisiertes ω-Brom-p-chloracetophenon[1]) wird mit $2^1/_2$ Tln. geschmolzenem Natriumacetat und 5 Tln. Eisessig 3—4 Stunden gekocht. Das Acetat wird von Wasser direkt fest gefällt; wir zogen aber vor, es in Äther zu sammeln, mit Sodalösung zu entsäuern und im Vakuum zu destillieren. Schwach gelbliches Destillat, das beim Erkalten sofort krystallisiert. Siedep. 174—175° bei 20 mm. Schmelzpunkt 65,5—66,5°. Breite Blätter aus Ligroin. Die Ausbeute ist gut. Zur Analyse wurde direkt das destillierte Produkt verwendet.

0,1614 g gaben 0,3332 CO_2 und 0,0611 H_2O.
0,1584 g „ 0,1065 AgCl.

	Ber. für $C_{10}H_9O_2Cl$	Gef.
C	56,47	56,30
H	4,24	4,24
Cl	16,71	16,62

Das Acetat reduziert nach wenigen Augenblicken Fehlingsche Lösung.

p-Chlorbenzoylcarbinol. Als wir 8,8 g Acetat zur Verseifung mit 600 ccm Wasser 11 Stunden erhitzten, blieb der größte Teil unverändert; glatte Verseifung erfolgte erst bei erneutem zwölfstündigem Kochen unter Zusatz von etwas überschüssigem Bariumcarbonat[2]); dabei verdichtet sich etwas krystallisierter p-Chlorbenzaldehyd in dem Kühler. Das Carbinol krystallisiert aus der heiß filtrierten Lösung in blendend weißen Nadeln, die aus Ligroin (Siedep. 75—95°) umkrystallisiert werden. Schmelzp. 122 bis 123°. Bereits bei 110° beginnt eine geringe Sublimation, die bei 115—116° stärker wird, so daß sich der ganze obere Teil des Röhrchens mit Krystallen überzieht. Fehlingsche Lösung wird fast momentan reduziert. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum getrocknet.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **21**, 70 (1899).

[2]) Vgl. O. Fischer und M. Busch, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2680 (1891).

Digitized by Google

0,1539 g gaben 0,3165 CO_2 und 0,0569 H_2O.
0,1475 g „ 0,1238 AgCl.

	Ber. für $C_8H_7O_2Cl$	Gef.
C	56,31	56,10
H	4,11	4,14
Cl	20,82	20,75

p,p-Dichlorphenyl-pentadien-2,4.[1])

$$Cl.C_6H_4.CH(OCH_3).CH:CH.CH:CH.C_6H_4.Cl \longrightarrow Cl.C_6H_4.CH_2.CH:CH.CH:CH.C_6H_4.Cl.$$

Die Versuche bedürfen noch der Ergänzung. 3 g Methyläther wurden in Eisessiglösung mit überschüssigem Zinkstaub 7—8 Stunden gekocht. Die violette Schwefelsäurereaktion ist dann beinahe verschwunden. Der Kohlenwasserstoff krystallisiert aus dem zunächst öligen Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 45—50 Proz. Breite, harte Nadeln aus Petroläther, die sich mit konz. Schwefelsäure nicht färben. Schmelzp. 67—68°.

0,1573 g gaben 0,4087 CO_2 und 0,0698 H_2O.
0,2304 g „ 0,2313 AgCl.
0,3258 g „ , in 13,3 g Benzol, eine Gefrierpunktsdepression von 0,402°.

	Ber. für $C_{17}H_{14}Cl_2$	Gef.
C	70,59	70,86
H	4,84	4,93
Cl	24,57	24,84
M	289	298

Die Addition von Brom verläuft nicht glatt. Wird die alkoholische Lösung mit m-Dinitrobenzol und methylalkoholischem Kali versetzt[2]), so färbt sie sich nur allmählich leicht bräunlich; ein Kontrollversuch mit Fluoren färbte sich sofort intensiv rotviolett. Beim Kochen des Kohlenwasserstoffs mit Oxalester und Äthylat entsteht zwar eine gelbe Lösung; die gelbe Farbe geht aber aus der alkoholischen Lösung in den Äther. Mit Diazobenzolsulfosäure kuppelte das Reaktionsprodukt nicht.

[1]) Nach Versuchen von F. Caspari, a. a. O. Für den Kohlenwasserstoff ist dort noch die symmetrische Formel angenommen.
[2]) Vgl. den allgemeinen Teil.

Digitized by Google

6. Umsetzung von Arylaminen mit dem Ketochlorid des p,p-Dichlorbenzalacetophenons.

(In Gemeinschaft mit *W. Heitz.*).

Experimentelles.

p-Anisylimin des p,p-Dichlorbenzalacetophenons,

$Cl.C_6H_4.CH:CH.C:[N.C_6H_4.OCH_3].C_6H_4.Cl.$

3 g Chlorid[1]) und 3,2 g (= 3 Mol.) p-Anisidin bleiben in 50 ccm Benzol gelöst 45 Stunden im Dunkeln stehen. Man filtriert von dem ausgeschiedenen Chlorhydrat der Base und dampft im Vakuum ein. Der Rückstand krystallisiert beim Anreiben mit Äther. Gelbe Krystalle aus Essigester. Schmelzp. 173,5°. Ausbeute 1,5 g = 40 Proz. der Theorie. Zuweilen sind dem ausgeschiedenen Anisidinchlorhydrat derbe, gelbe Krystalle des Imins bereits beigemengt; die Mutterlauge gibt die blaurote Schwefelsäurereaktion des Ketochlorids.[2])

0,1812 g gaben 0,4588 CO_2 und 0,0758 H_2O.
0,2417 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.
0,1508 g „ 0,1077 AgCl.

	Ber. für $C_{22}H_{17}ONCl_2$	Gef.
C	69,10	69,06
H	4,48	4,71
N	3,67	3,86
Cl	18,56	18,36

Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, wie das Keton selbst. Versuche, durch Verwendung der berechneten Menge Anisidin und Zugabe von Pyridin zur Bindung der Salzsäure nur das eine Chloratom zu ersetzen, hatten keinen Erfolg.

Wird das Imin in Eisessig suspendiert und mit konz. wäßriger Salzsäure versetzt, so geht es zunächst

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 1812 (1909).

[2]) Über einen zweiten, in der Mutterlauge vorhandenen Körper vgl. später. Ein dem weißen Tolylimin von Straus und Ackermann (a. a. O.) entsprechender Körper konnte nicht aufgefunden werden. Über Versuche, ihn durch Abänderungen der Darstellungsmethode zu erhalten, vgl. die Dissertation von Heitz.

Digitized by Google

mit rotgelber Farbe in Lösung. Beim Stehen, rascher bei gelindem Erwärmen, wird die Lösung farblos. Der größte Teil des Ketons krystallisiert direkt aus. Schmelzpunkt 154—156°. Mischprobe. Die Mutterlauge enthält Anisidin. Schmelzp. 52—56°. Mischprobe.

Das *Hydrochlorid*, $C_{22}H_{17}ONCl_2.HCl$, fällt in hellgelben, voluminösen Flocken beim Einleiten von Salzsäuregas in die 40° warme Benzollösung des Imins. Weiteres Einleiten von Salzsäure löst mit rotgelber Farbe (Bildung eines Polyhydrochlorids); wird die überschüssige Säure an der Pumpe entfernt, so fällt das Hydrochlorid unverändert aus. Zur Analyse wurde mit Äther gewaschen und *kurze* Zeit im Benzolbad getrocknet. Schmelzp. 166° unter Bräunung und Gasentwicklung.

0,2220 g gaben 0,2264 AgCl.

	Ber. für $C_{22}H_{17}ONCl_2.HCl$	Gef.
Cl	25,41	25,61

Beim Durchschütteln der Suspension in Äther mit Bicarbonatlösung wird das Imin regeneriert. Schmelzpunkt 169—170° (nach dem Anreiben mit Petroläther). Mischprobe.

Das *Pikrat* scheidet sich in rotgelben, aus feinen Nädelchen bestehenden Flocken bei Zugabe einer konz. Lösung von Pikrinsäure in Benzol zur Benzollösung des Imins ab. Das Produkt ist direkt rein. Schmelzpunkt 151—151,5° unter Zersetzung.

0,2465 g gaben 0,1179 AgCl.
0,1313 g „ 10,7 ccm Stickgas bei 14° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{17}ONCl_2 + C_6H_3O_7N_3$	Gef.
Cl	11,62	11,82
N	9,19	9,47

Mäßig löslich in Benzol und Essigester, leicht in Aceton. Wird das Pikrat mit Alkohol gekocht, so geht es langsam in Lösung. Aus der mäßig konz. Lösung krystallisierte zunächst Keton (Schmelzp. 155°, Mischprobe). Beim weiteren Eindampfen schied sich zunächst

Digitized by Google

Anisidinpikrat in gelben Krystallen ab, das nach dem Auskochen mit Benzol rein war. Schmelzp. 163,5—164° unter Zersetzung. Mischprobe. Ein zum Vergleich aus Anisidin in Benzollösung hergestelltes Präparat schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 164 bis 164,5° (Zers.).

Wird die ätherische Suspension des Pikrats mit Bicarbonatlösung geschüttelt, so wird reines Imin regeneriert. Schmelzpunkt (nach dem Anreiben mit Äther) 173—174°. Die von Straus und Ackermann[1]) beschriebenen eigentümlichen Unregelmäßigkeiten im Schmelzpunkt des regenerierten Imins konnten wir nicht beobachten.

Additionsprodukt von p-Anisidin an das Anisylimin,

$Cl.C_6H_4.C:(N.C_6H_4.OCH_3).CH_2.CH.(NH.C_6H_4.OCH_3).C_6H_4.Cl.$

2 g Imin und 2 g p-Anisidin wurden in 50 ccm Benzol etwa 4 Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren des Benzols im Vakuum blieb ein teilweise öliger Rückstand. Ein Teil des unangegriffenen Imins blieb beim Aufnehmen in Äther zurück. Der aus dem Äther isolierte leicht lösliche Anteil wurde in heißem Petroläther (Siedep. 40 bis 60°) aufgenommen, filtriert und stark eingeengt. Die neue Base krystallisierte nach einigem Stehen; eventuell muß die Behandlung mit Petroläther wiederholt werden. Weiße Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 122,5°.

Den gleichen Körper fanden wir in den Mutterlaugen von der Darstellung des Anisylimins. Der in Äther leicht lösliche Anteil wurde mit Alkohol angerieben und das so erhaltene Rohprodukt in der oben angegebenen Weise von beigemengtem Imin befreit. Das zur Analyse verwendete Präparat ist auf diesem Wege erhalten worden.

0,1092 g gaben 0,2746 CO_2 und 0,0475 H_2O.
0,1828 g „ 0,1047 AgCl.
0,1917 g „ 9,6 ccm Stickgas bei 16° und 756,5 mm Druck.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 604 (1909).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{27}H_{26}O_2N_2Cl_2$	Gef.
C	68,91	68,58
H	5,10	4,87
Cl	14,07	14,17
N	5,54	5,81

Die Base ist sehr schwer verbrennlich.

Ein hellgelbes *Hydrochlorid* fällt beim Einleiten gasförmiger Salzsäure in die Benzollösung der Base, es ist äußerst zersetzlich. Schon beim schwachen Erwärmen mit Wasser tritt der Geruch nach p-Chlorbenzaldehyd auf (vgl. unten). Die Base kann aber zum größten Teil aus dem Chlorid regeneriert werden, wenn man das Salz in Äther suspendiert und sofort wiederholt mit Bicarbonatlösung schüttelt. Schmelzp. 123°. Mischprobe.

Erwärmt man die Base in Eisessiglösung unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad, so kann kein Keton isoliert werden; dafür tritt intensiv der Geruch nach p-Chlorbenzaldehyd auf. Das Phenylhydrazon des Aldehyds fällt auf Zusatz von Phenylhydrazin zu der Eisessiglösung sofort aus. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 123°. Mischprobe mit einem aus reinem Aldehyd dargestellten Präparat vom Schmelzp. 125°:124°.

Additionsprodukt von p-Toluidin an das gelbe Tolylimin des Ketons [1]),

$Cl.C_6H_4.C:(N.C_6H_4.CH_3).CH_2.CH.(NH.C_6H_4.CH_3).C_6H_4.Cl.$

2 g Imin und 2 g Toluidin wurden in 60 ccm Benzol 2 Stunden gekocht. Das ölige Reaktionsprodukt wurde mit 100 ccm Petroläther (Siedep. 40—60°) angerieben und der gelöste Anteil nochmals in der gleichen Weise behandelt. Die Base krystallisiert aus Methylalkohol in glänzenden Blättchen. Schmelzp. 124,5—125,5°.

0,1149 g gaben 0,3104 CO_2 und 0,0556 H_2O.
0,2074 g „ 0,1282 AgCl.
0,1806 g „ 9,3 ccm Stickgas bei 10,5° und 754 mm Druck.

[1]) Straus und Ackermann, a. a. O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{29}H_{26}N_2Cl_2$	Gef.
C	73,55	73,68
H	5,53	5,41
Cl	14,99	15,28
N	5,92	6,10

Das weiße Tolylimin wurde unter den gleichen Bedingungen, wie auch bei längerem Kochen unter Zusatz von wenig salzsaurem p-Toluidin, unverändert wiedergewonnen. (Schmelzp. 143°, Mischprobe.)

Additionsprodukt von p-Toluidin an das Anisylimin des Ketons,

$Cl.C_6H_4.C:[N.C_6H_4.OCH_3].CH_2.CH.(NH.C_6H_4.CH_3).C_6H_4.Cl$

oder

$Cl.C_6H_4.C:[N.C_6H_4.CH_3].CH_2.CH.(NH.C_6H_4.OCH_3).C_6H_4.Cl.$

a) 2 g Imin und 2 g p-Toluidin wurden unter Zusatz von etwas Chlorhydrat der Base in Benzollösung eine Stunde gekocht. Der Rückstand krystallisiert aus Methylalkohol in schönen Blättchen. Ausbeute 0,8 g. Schmelzp. 127—128° Die bisher beschriebenen Additionsprodukte gaben bei der Mischprobe starke Depression.

0,1212 g gaben 0,1351 CO_2 und 0,0596 H_2O.
0,1400 g „ 7,0 ccm Stickgas bei 14° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{29}H_{28}ON_2Cl_2$	Gef.
C	71,15	70,90
H	5,36	5,50
N	5,72	5,83

b) Die gleiche Base entstand bei einstündigem Kochen von 2 g des gelben Tolylimins mit 2 g Anisidin in 30 ccm Benzol. Glänzende Blättchen aus Methylalkohol. Schmelzp. 128°. Mischprobe 127—128°.

Den Herren Dr. G. Lutz, Dr. F. Medicus und A. Dützmann, die mich nacheinander bei diesen Arbeiten in ausgezeichneter Weise unterstützten, möchte ich auch an dieser Stelle für ihre Mitarbeit danken.

Digitized by Google

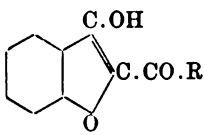
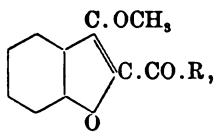
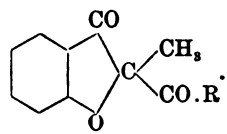
Über Oxycarbonsäureester des Cumarons, Thionaphthens und Indols und deren Alkylierungsprodukte;

von *K. v. Auwers.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

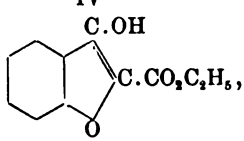
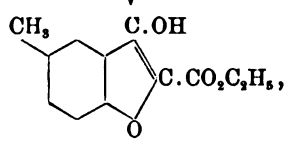
(Eingelaufen am 17. August 1912.)

Vor einiger Zeit teilte ich mit,[1]) daß *Ketone des 2-Oxycumarons* von der Formel I bei der Behandlung mit Dimethylsulfat und wäßrigen Laugen *O-Methyläther* (II) liefern, während sie durch Jodmethyl und Alkoholat in *C-Methylderivate* vom Typus III verwandelt werden, die dann weiter in 1-Alkylcumaranone und Säuren zerfallen:

I  II  III 

Gleichzeitig wurde kurz berichtet,[2]) daß ähnliches auch für die analog gebauten *Säureester* gilt. Eine genauere Darlegung der bei diesen Verbindungen herrschenden Verhältnisse soll im folgenden gegeben werden.

Am eingehendsten sind bisher der zuerst von Friedländer[3]) dargestellte *Cumaranoncarbonsäureäthylester* oder *2-Oxycumaroncarbonsäureäthylester* (IV) und dessen *Homologes* von der Formel V untersucht worden.

IV  V 

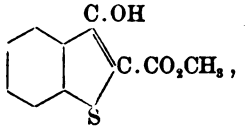
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 976 (1912).

[2]) A. a. O. S. 994.

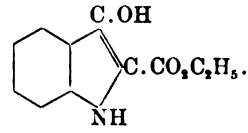
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1868 (1899).

Digitized by Google

VI



VII

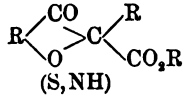


Die Alkylierung dieser beiden Körper ist sowohl mit Dimethyl- und Diäthylsulfat, wie mit Jodmethyl und Jodäthyl mehrfach unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt worden, so daß das gewonnene Beobachtungsmaterial allgemeinere Schlüsse zu ziehen erlaubt.

Auch bei dem entsprechenden *Thionaphthenderivat* (VI) sind die Verhältnisse genügend geklärt worden; es fehlen nur Versuche mit Diäthylsulfat, auf die aber nach dem Ergebnis der übrigen ohne Schaden verzichtet werden konnte.

Dagegen sind die Versuche über die Alkylierung des *Indoxylsäureesters* (VII) unvollständig geblieben, namentlich soweit sie die Einwirkung von Halogenalkylen betreffen. Hier ist die Zahl der möglicherweise entstehenden Produkte größer als in den anderen Fällen, und es hätte sehr viel Material aufgewendet werden müssen, um die verschiedenen unter wechselnden Versuchsbedingungen nebeneinander entstehenden Substanzen sicher zu identifizieren und ihre gegenseitigen Beziehungen festzustellen. Da diese besondere Aufgabe dem Hauptzweck dieser Arbeit ferner lag, wurde auf ihre Lösung verzichtet.

Die *Alkylierung mit Dialkylsulfat* verläuft bei allen oben aufgeführten Körpern nach demselben Schema: als Hauptprodukte der Reaktion entstehen die *O-Äther* jener Ester oder der zugehörigen freien Säuren. Die Bildung der isomeren *C-Derivate*



tritt demgegenüber ganz in den Hintergrund. In manchen Fällen konnten sie in den Reaktionsgemischen

Digitized by Google

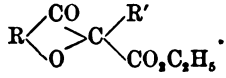
überhaupt nicht nachgewiesen werden, in anderen betrug ihre Menge wenige Prozente. Ob diese kleinen Unterschiede durch die Natur der zu den verschiedenen Versuchen verwendeten Substanzen bedingt sind, oder ob man sie den unvermeidlichen Zufälligkeiten der Einzelversuche zuzuschreiben hat, mag dahingestellt bleiben. Daneben entstanden meist undefinierbare Zersetzungsprodukte; ihre Menge war zwar regelmäßig sehr gering, aber da sie nur durch wiederholtes Umkrystallisieren völlig entfernt werden konnten, beeinträchtigten sie die Ausbeuten an den reinen O-Äthern; diese pflegten deswegen 50—60 Proz. der Theorie nicht zu übersteigen.

Von den beiden benutzten Sulfaten wirkt die Di*methyl*verbindung wesentlich kräftiger als das Di*äthyl*derivat. Die *Methylierung* jener Ester läßt sich daher schon bei 0° durchführen, während die *Äthylierung* erst bei Zimmertemperatur mit genügender Geschwindigkeit verläuft. Da nun die alkylierten Ester schon durch Schütteln mit wäßriger Lauge leicht verseift werden, und der Alkylierungsprozeß längere Zeit in Anspruch nimmt, gewinnt man bei den Äthylierungen überwiegend die Alkalisalze der Säuren, während bei den Methylierungen die Ester erhalten bleiben. Man kann daher nur das Ende der *Methyl*ierungen ohne weiteres daran erkennen, daß alles alkaliunlöslich geworden ist; bei den *Äthyl*ierungen muß das Schütteln mit Alkali und Dialkylsulfat so lange fortgesetzt werden, bis der Schmelzpunkt einer Probe des aus der alkalischen Flüssigkeit durch Säure gefällten Produktes nicht mehr steigt. Will man die methylierten *Ester* in guter Ausbeute erhalten, so richtet man den Zusatz von Dimethylsulfat und Alkali so ein, daß ersteres immer im Überschuß vorhanden ist; umgekehrt verfährt man, wenn man auf die *Säuren* hinarbeitet. Zur Erzielung guter Ausbeuten im einen wie im anderen Falle ist es vorteilhaft, Alkali und Alkylsulfat in reichlicher Menge nach und nach zuzufügen; auf jeden Fall wird dadurch der Prozeß sehr beschleunigt.

Digitized by Google

Während, wie gesagt, die Alkylierung jener Ester mit Dialkylsulfat wesentlich in *einer* Richtung verläuft, haben sich bei den *Alkylierungen mit Jodalkyl* größere Unterschiede ergeben.

Die beiden *Oxycumaroncarbonsäureester* (IV und V) lieferten mit Jod*methyl* oder Jod*äthyl*, Natrium und dem betreffenden Alkohol als primäres Reaktionsprodukt ganz überwiegend *C-Derivate* von der Form



Genau läßt sich die Menge, in der diese Körper bei den einzelnen Versuchen entstanden, nicht angeben, da sie zum Teil schon während des Versuches weiter zerfallen, und die einzelnen Substanzen nicht quantitativ voneinander getrennt werden konnten. Man kann jedoch ihre ursprüngliche Menge auf 60—70 Proz. der theoretischen Ausbeute schätzen. Daneben ließen sich in jedem Falle die isomeren *O-Alkyläther* nachweisen. Bei den *Methylierungen* war ihre Menge regelmäßig sehr gering; reichlicher entstanden sie bei den *Äthylierungen*; so wurden bei einem Versuch mit dem Homologen des Friedländerschen Esters gegen 20 Proz. O-Äthyläther auf diesem Wege gewonnen.

Aus dem *Oxythionaphthencarbonsäuremethylester* entsteht dagegen auch bei der Methylierung mit Jodmethyl der *O-Äther* als Hauptprodukt; in einem möglichst quantitativ durchgeführten Versuch war das Verhältnis von O-Derivat zu C-Derivat ungefähr wie $2^1/_2 : 1$.

Wie die Verhältnisse beim *Indoxylsäureester* liegen, ist noch fraglich. Die Angabe von Baeyer[1]), daß bei der Behandlung des Esters mit Jod*äthyl* und Alkali der *O-Äthyläther* entsteht, spricht dafür, daß auch hier die Bildung dieser Körper zur Hauptreaktion werden kann. Umgekehrt konnte bei mehreren hier angestellten Versuchen mit Jod*methyl* die Entstehung von O-Methyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1743 (1881).

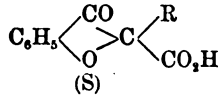
Digitized by Google

derivaten nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die Natur der entstandenen Produkte bleibt noch aufzuklären.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der verschiedenen Ester gegen *Alkali.* Die drei *Stammkörper* sind selbst gegen kochende Laugen sehr widerstandsfähig und werden erst von schmelzenden Alkalien rasch verseift. Dagegen werden ihre *Alkylderivate* samt und sonders schon von kalten Laugen, namentlich alkoholischen, leicht angegriffen und kurzes Erwärmen mit alkoholischem Alkali genügt in der Regel, um sie vollständig zu verseifen oder zu spalten.

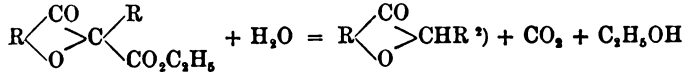
Die *O-Äther* aller drei Stammsubstanzen werden dabei ohne Bildung irgendwelcher Nebenprodukte glatt in die zugehörigen Säuren verwandelt; diese sind daher leicht zu gewinnen.

Dagegen ist es bis jetzt noch in keinem Falle gelungen, eine Säure vom Typus

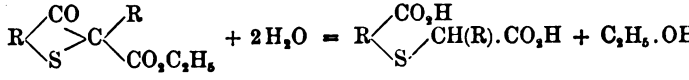


(S)

rein darzustellen[1]), denn bei der Verseifung ihrer Ester durch Alkalien tritt gleichzeitig entweder die bekannte *Ketonspaltung* der β-Ketonsäuren oder eine *Aufspaltung des Ringes* ein. Das erstere findet bei den *Cumaronderivaten* statt:



Die zweite Art der Spaltung erleiden dagegen die *Abkömmlinge des Thionaphthens:*

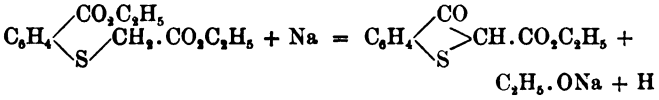


[1]) In der Reihe des Indoxylesters fehlen entsprechende Versuche noch.

[2]) Vgl. die Anmerkung 1 auf S. 347.

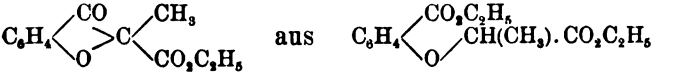
Digitized by Google

Diese Aufspaltung stellt theoretisch eine Umkehrung der Reaktion dar, nach der die Ester der einfachen Oxythionaphthencarbonsäure gewonnen werden:



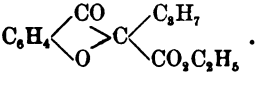
Allerdings läßt sich diese Umkehrung nach den bisherigen Versuchen praktisch nicht verwirklichen, denn während die Darstellung der Stammsubstanz nach diesem Verfahren ein äußerst glatter Prozeß ist, gelang es bis jetzt nicht, die C-Alkylderivate auf analoge Weise darzustellen. Offenbar überwiegt also in diesem Falle die aufspaltende Wirkung des Alkalis seine kondensierende.

Übrigens versagte die Reaktion auch in der Reihe des Cumarons, denn Versuche, analog der Synthese des Oxycumaroncarbonsäureesters, die homologe Verbindung



und Natrium darzustellen, blieben gleichfalls erfolglos.

Es ist indessen sehr wohl möglich, daß sich durch Abänderung der Reaktionsbedingungen das Ziel erreichen lassen wird. Bei der Darstellung größerer Mengen von *α*-Salicyloisovaleriansäureester aus Natriumsalicylsäureester und Bromisovaleriansäureester erhielt nämlich Bischoff[1]) als Nebenprodukt etwas *1-Isopropylcumaranon-2-carbonsäureäthylester-1*,



Hier war also wenigstens zu einem Teil die gewünschte Reaktion freiwillig eingetreten.

Wegen der Empfindlichkeit der *C-Alkylderivate* gegen Alkalien erhält man sie bei der Darstellung nie rein, sondern stets mehr oder weniger durch ihre Zersetzungs-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1403 (1900).

Digitized by Google

produkte verunreinigt. Je rascher die Reaktion durchgeführt wird, je rascher also das anwesende Alkali verbraucht wird, um so geringer ist die Spaltung. Man erzielt daher die besten Ausbeuten an den primären Reaktionsprodukten, wenn man nicht im offenen Gefäß, sondern im Rohr bei höherer Temperatur arbeitet und etwa das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge Jodalkyl anwendet.

Von den Alkylcumarananonen lassen sich die *C-Alkylderivate* der Cumarananoncarbonsäureester durch fraktionierte Destillation im Vakuum vollständig trennen, nicht dagegen von den geringen Beimengungen der isomeren O-Äther. Da auch Versuche, diese Verunreinigungen durch partielle Verseifung wegzuschaffen, mißlangen, ist bis jetzt keine dieser Verbindungen, die sämtlich Öle darstellen, in absolut reinem Zustand gewonnen worden. Doch war bei der Mehrzahl der Präparate, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, die Menge des anhaftenden O-Derivates so geringfügig, daß sie weder auf die chemischen, noch auf die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Substanzen einen erheblichen Einfluß ausüben konnte.

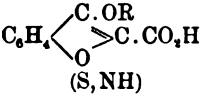
Die Darstellung völlig reiner *O-Äther* war dagegen in jedem Fall möglich, denn wenn nicht bereits die direkt gewonnene Verbindung den Anforderungen genügte, so konnten chemisch reine Proben aus den Silbersalzen der zugehörigen Säuren hergestellt werden.

Von den *geschwefelten* Verbindungen konnten die einfachsten Vertreter, die beiden isomeren *Methyl*derivate des Oxythionaphtencarbonsäuremethylesters, rein dargestellt werden, da beide feste Körper sind, die sich durch Krystallisation trennen lassen. Bei den *Äthyl*verbindungen mußte man sich auf das Studium der Säuren und deren Spaltungsprodukte beschränken.

Über die aus den beiden Reihen von Alkylderivaten hervorgehenden Umwandlungsprodukte wäre etwa folgendes zu bemerken.

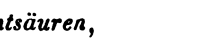
Digitized by Google

Die *Säuren*

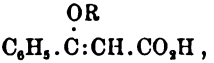


(S, NH)

und ihre Homologen, soweit diese bis jetzt untersucht wurden, sind sämtlich gut krystallisierte, leicht zu reinigende Körper, die sich in ihren Eigenschaften eng an ähnlich gebaute acyclische und monocyclische Säuren, wie z. B. die *β-Alkoxycrotonsäuren*

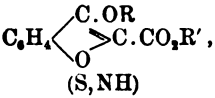


und die *β-Alkoxyzimtsäuren*,



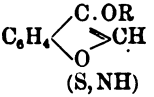
anschließen. Denn wie diese Substanzen sind sie gegen kochendes Alkali beständig, werden aber durch Säuren in der Hitze leicht zersetzt und zerfallen vor allem bei höherer Temperatur, d. h. beim Schmelzen, glatt in *Kohlendioxyd* und die *β-Alkoxyderivate der Stammsubstanzen.* Dagegen entstehen beim Kochen jener Säuren oder ihrer Ester mit Mineralsäuren oder stärkeren organischen Säuren die *freien β-Oxyderivate*, d. h. Cumaranon, Oxythionaphthen und Indoxyl oder ihre im Benzolkern alkylierten Homologen, da das an Sauerstoff gebundene Alkyl durch saure Agenzien leicht abgespalten wird.

Da die Bildung der Ester von der Form



(S, NH)

ihre Verseifung und die Abspaltung von Kohlendioxyd aus den freien Säuren lauter mehr oder weniger glatt verlaufende Prozesse sind, kann man die *Äther*

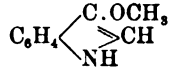


(S, NH)

ganz allgemein auf diesem Wege bequem in größerer Menge und vor allem leicht in absoluter Reinheit ge-

Digitized by Google

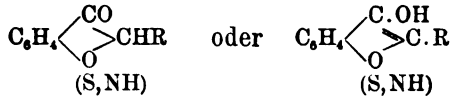
winnen. Die bisher so dargestellten Abkömmlinge des Cumarons und des Thionaphthens sind stark lichtbrechende Öle von angenehmem Geruch, während die Verbindung



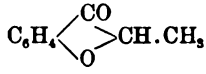
fest ist und erst bei 69—70° schmilzt.

In der Literatur sind von derartigen Äthern bisher nur vereinzelte beschrieben worden. So erhielt Stoermer[1]) das *2-Äthoxycumaron* aus Chlorcumaron und Natriumäthylat, jedoch nur in unreinem Zustand. Das *2-Methoxythionaphthen* ist von Friedländer[2]) aus Oxythionaphthen und Dimethylsulfat gewonnen worden. Von den Körpern der Indolreihe endlich ist das *2-Äthoxyindol* bekannt, das Baeyer[3]) durch Schmelzen der O-Äthylindoxylsäure als farbloses Öl erhielt.

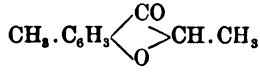
Noch spärlicher sind die isomeren *C-Alkylderivate*



in der Literatur zu finden. Vertreter solcher Thionaphthen- und Indolderivate sind anscheinend überhaupt noch nicht mit Sicherheit bekannt. Dagegen hat Stoermer[4]) den Körper



aus α-Phenoxypropionsäurechlorid und Aluminiumchlorid dargestellt, und die homologe Verbindung



wurde kürzlich von mir[5]) auf verschiedenen Wegen gewonnen und etwas näher charakterisiert.

---

[1]) Diese Annalen **313**, 89 (1900).
[2]) Diese Annalen **351**, 409 (1906).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1745 (1881).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3565 (1902).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 980, 989 (1912).

Digitized by Google

Diese *1-Alkylderivate des Cumaranons* zeigen in mancher Beziehung andere Eigenschaften wie die Stammsubstanz; namentlich ist ihr abweichendes Verhalten gegen Semicarbazid von Interesse, denn sie liefern, wie bereits früher erwähnt wurde, mit diesem Reagens neben normalen Semicarbazonen *alkalilösliche Disemicarbazidderivate*, die zum Nachweis kleinster Mengen dieser Alkylcumaranone dienen können. Da die Untersuchung dieser Semicarbazidderivate und ihrer Umwandlungsprodukte noch nicht ganz abgeschlossen ist, soll auf die Chemie der 1-Alkylcumaranone und die Frage nach ihrer Konstitution in dieser Arbeit noch nicht näher eingegangen werden.[1])

Um zu prüfen, ob der Verlauf der Alkylierung bei den hier besprochenen heterocyclischen Estern vom *Alkylierungsmittel* oder vom *Medium* abhänge, versuchte man den Cumaranoncarbonsäureester mit Jodmethyl und *wäßrigem* Alkali zu methylieren. Jedoch fand unter diesen Umständen keine glatte Umsetzung statt, sondern nach dreitägigem Schütteln war das Ausgangsmaterial im wesentlichen noch unverändert.

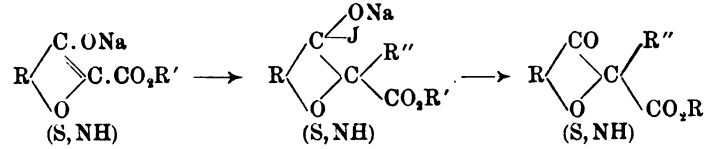
Die zurzeit wahrscheinlichste Erklärung für die Unterschiede bei den Alkylierungen dürfte die folgende sein:

Da die fraglichen Ester ausgeprägt sauren Charakter besitzen, werden ihre Alkalisalze in wäßriger Lösung genügend weit elektrolytisch dissoziiert sein, um sich alsbald mit den vermutlich in geringer Zahl vorhandenen Ionen des Dimethylsulfats zu wasserunlöslichem O-Methyläther umzusetzen. Zur Wiederherstellung des Gleichgewichts wird neues Dimethylsulfat gespalten, und so läuft die Reaktion wesentlich im gleichen Sinne weiter. In alkoholischer Lösung tritt dagegen die Dissoziation der Estersalze stark zurück; ferner ist aus mancherlei Beobachtungen zu schließen, daß Halogenalkyle im all-

[1]) Um die Beziehungen dieser Körper zu den C-Alkylderivaten der Ester besser hervortreten zu lassen, werden in dieser Arbeit für sie ausschließlich die *Keton*formeln angewandt werden.

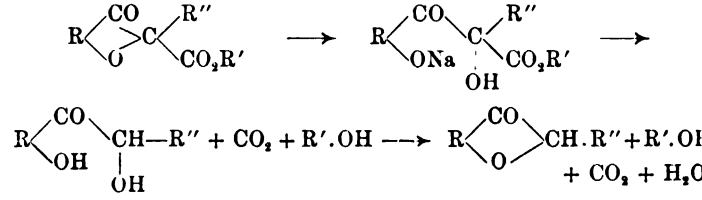
Digitized by Google

gemeinen stark zur Anlagerung an fremde Moleküle neigen. Damit sind die Bedingungen für die Entstehung von C-Alkylderivaten nach dem Schema



gegeben. Daneben kann jedoch auch in diesem Falle — mit oder ohne Vermittelung von Ionen — Bildung von O-Derivaten stattfinden, und es wird von der Stärke des Säurecharakters der einzelnen Ester und sterischen Verhältnissen abhängen, wie sich in jedem Falle das Mengenverhältnis der beiden Reaktionsprodukte gestaltet. Damit steht z. B. im Einklang, daß bei *Äthyl*ierungen verhältnismäßig mehr O-Derivat entsteht als bei *Methyl*ierungen; ebenso die Tatsache, daß der *Oxythionaphthencarbonsäureester* bei der Methylierung mit Jodmethyl sogar absolut bedeutend mehr O-Äther liefert, denn die leichte Sprengbarkeit des heterocyclischen Ringes in den C-Alkylderivaten jenes Esters deutet darauf hin, daß in ihm eine starke Spannung herrscht, also eine geringe Neigung zur Bildung dieser Systeme herrschen wird.

Auf der gleichen Ursache beruht vielleicht auch die leichte Spaltbarkeit der entsprechenden *Cumaronderivate*, nur daß in diesem Falle der heterocyclische Ring an einer anderen Stelle geöffnet wird:

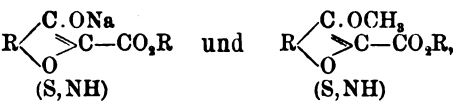


Die Spaltung dieser Ester kann jedoch auch ohne intermediäre Ringöffnung direkt erfolgen, da bei ihnen die Bildung von Enolsalzen ausgeschlossen ist und sie daher leichter der Ketonspaltung anheimfallen.

Digitized by Google

Während sich soweit die beobachteten Erscheinungen befriedigend erklären lassen, bleibt der große Unterschied in der Verseifbarkeit der Stammester und ihrer O-Alkylderivate durch Alkalien eine sehr auffällige Tatsache. Bei den Verbindungen vom Typus des Acetessigesters und des Benzoylessigesters ist dieser Gegensatz nicht vorhanden, denn die Stammsubstanzen, ihre C-Monoalkylderivate und ihre O-Alkyläther werden alle von Laugen ohne besondere Schwierigkeit verseift; in der Reihe des Acetessigesters sind es bekanntlich umgekehrt die Dialkylderivate, die schwer verseifbar sind.

Sterische Betrachtungen versagen in diesem Falle, denn sie würden erwarten lassen, daß von den beiden Verbindungsarten



falls überhaupt Unterschiede vorhanden sein sollten, die erste Reihe leichter verseifbar sei als die zweite.

Wollte man versuchen, den Unterschied durch die Annahme besonderer Beziehungen des Natriumatoms zum doppelt gebundenen Sauerstoff der Carboxäthylgruppe verständlich zu machen, so würde man, abgesehen von anderen Bedenken, vor der Schwierigkeit stehen, daß, wie bereits bemerkt, weder bei den Derivaten des Acetessigesters usw., noch bei den analog gebauten o-Oxycarbonsäurederivaten des Benzols ähnliche Unterschiede in der Verseifbarkeit bestehen.

Eine stichhaltige Erklärung läßt sich daher für diese Dinge meines Erachtens noch nicht geben.[1])

---

[1]) Dabei sei noch auf eine andere merkwürdige Tatsache hingewiesen.

Die Ester der *Oxythionaphthencarbonsäure* und der *Indoxylsäure* lassen sich in reinem Zustand monatelang — vermutlich jahrelang — unverändert aufbewahren; nicht dagegen die Ester der *Oxycumaroncarbonsäuren*. Auch bei solchen Präparaten des Friedländerschen Esters, die alle Zeichen vollkommener Reinheit aufwiesen,

Digitized by Google

Von *Säuren* werden dagegen die drei heterocyclischen Carbonsäureester und ihre verschiedenen Alkylderivate ohne Unterschied zu den Stammsubstanzen, d. h. zum Cumaranon, Oxythionaphthen und Indoxyl oder deren Homologen, abgebaut. Möglicherweise werden hierbei die Ester zuerst verseift und dann gespalten. Aber auch die umgekehrte Reihenfolge der Vorgänge wäre denkbar und leicht verständlich, wenn man die Ergebnisse der Forschungen von Hantzsch, Knorr und K. H. Meyer über den Einfluß des Mediums auf den Gleichgewichtszustand von Keto-Enolgemischen berücksichtigt. Danach üben Säuren die stärkste *ketisierende* Wirkung aus. Beim Kochen mit Säuren werden daher jene heterocyclischen Ester zu einem gewissen Betrage in ihre Ketoformen verwandelt werden, die dann der Ketonspaltung unterliegen; neue Mengen von Enol werden ketisiert und gespalten und so fort, bis die Zersetzung vollendet ist.

Daß auch beim andauernden Kochen der Ester mit *Laugen* kleinere Mengen Cumaron usw. entstehen, ist auf partielle hydrolytische Spaltung ihrer Salze zurückzuführen; die dadurch in Freiheit gesetzten Anteile des Esters sind es, die gespalten werden.

In dem *chemischen Verhalten* der verschiedenen Carbonsäureester und ihrer Homologen ist der *Enol*charakter so stark ausgeprägt, daß man ihnen zweckmäßig ausschließlich die im Eingang dieser Arbeit gebrauchten Formeln erteilt und statt Cumarancarbonsäure den

---

begann schon nach wenigen Tagen der Schmelzpunkt zu sinken und im Laufe der Zeit verschmierten die Proben vollständig. Es empfiehlt sich daher nicht, große Mengen dieser Substanz auf einmal darzustellen, wenn man sie nicht bald verarbeiten kann. Die Zersetzung geht am raschesten vor sich, wenn die Verbindung trocken ist; man läßt daher zweckmäßig Präparate, die man einige Zeit aufbewahren möchte, mit Alkohol oder Ligroin bedeckt stehen. Der *homologe Ester* V zersetzt sich wesentlich langsamer, ist jedoch auch nicht unbegrenzt haltbar.

Digitized by Google

Namen *2-Oxycumaroncarbonsäure-1* oder kürzer *2-Oxycumarilsäure* wählt. Denn alle diese Verbindungen lösen sich nicht nur in Ätzalkalien, sondern auch in Soda, Ammoniak und Ammoncarbonat und liefern mit Säureanhydriden oder -chloriden glatt O-Acylester. Daß die C-Alkylderivate nicht etwa aus den Ketoformen der Ester hervorgehen, braucht kaum gesagt zu werden.

Natürlich ist es nicht ausgeschlossen, daß diese Ester unter bestimmten Bedingungen und mit bestimmten Stoffen auch als Ketone reagieren können, doch ist bis jetzt wenig Derartiges bekannt geworden. Nur gibt Merriman[1]) an, daß aus dem Oxycumarilsäureester und Phenylhydrazin ein normales *Phenylhydrazon* entstehen könne; doch hat der Autor diese Substanz nur ein einziges Mal erhalten, in allen anderen Fällen dagegen einen Körper, den er als ein eigentümliches Azoderivat auffaßt. Übrigens reagiert der Ester auch mit *Semicarbazid* langsam; welcher Art das entstehende Produkt ist, wurde mit Rücksicht auf die noch nicht abgeschlossene Arbeit Merrimans nicht untersucht.

Wie weit sich aus dem *spektrochemischen* Verhalten des Oxycumarilsäureesters und seiner Umwandlungsprodukte Schlüsse auf die Konstitution dieser Verbindungen ziehen lassen, soll in einer besonderen Arbeit gezeigt werden.

Einzelne zu dieser Arbeit gehörende Präparate sind von Hrn. Dr. R. Apitz hergestellt worden; im übrigen habe ich Hrn. Dr. G. Peters wärmsten Dank zu sagen für seine wertvolle Mitarbeit, namentlich für die große Sorgfalt und unermüdliche Ausdauer, mit der er die zahlreichen, in der Arbeit nur zum kleinen Teil aufgeführten Einzelversuche durchgeführt hat.

---

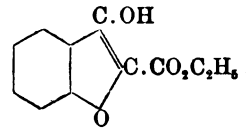
[1]) Journ. chem. Soc. **99**, 914 ff. (1911).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

A. Derivate des Cumaranons.

2-Oxycumaroncarbonsäureäthylester
(2-Oxycumarilsäureäthylester),



Der als Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Substanz dienende *Diäthylester* der *Salicyloxyessigsäure* soll nach Merriman[1]) durch Kochen eines Gemisches von Salicylsäureester, Chloressigester und alkoholischer Natriumäthylatlösung in einer Ausbeute von 45 Proz. der Theorie gewonnen werden. Wir erhielten wesentlich geringere Ausbeuten nach diesem Verfahren und zogen es daher vor, den Ester vom Salicylaldehyd aus aufzubauen.

Nach der Vorschrift von Dumont und v. Kostanecki[2]) wurde zunächst aus dem Natriumsalz des Salicylaldehyds und Bromessigester in alkoholischer Lösung der *o-Aldehydophenoxyessigsäureäthylester* hergestellt. Nach $^1/_2$—1stündiger Digestion auf dem Wasserbade — bei Anwendung von 90 g Aldehyd, 130 g Ester und 16 g Natrium in 400 ccm absolutem Alkohol — reagierte die Flüssigkeit neutral. Den kleinen Rest unveränderten Bromessigesters nebst dem Alkohol trieb man im Dampfstrom ab, nahm das im Kolben zurückgebliebene Reaktionsprodukt in Äther auf und schüttelte die Lösung, um beigemengten Salicylaldehyd zu entfernen, mehrfach mit einprozentiger Natronlauge durch, bis hierbei keine Gelbfärbung mehr eintrat. Nach dem Abdestillieren des Äthers erstarrte der Ester bald zu einer strahlig krystallinischen Masse vom Schmelzp. 47—48° (einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert). Denselben Schmelzpunkt fanden die genannten Autoren. Die Substanz vom Schmelz-

[1]) Journ. chem. Soc. **99**, 911 (1911).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 912 (1909).

Digitized by Google

punkt 114°, die Rössing[1]) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine warme alkoholische Lösung von o-Aldehydophenoxyessigsäure erhielt und als deren Äthylester ansah, muß also etwas anderes gewesen sein.

Die durch Verseifung des Esters gewonnene *o-Aldehydophenoxyessigsäure* besaß nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser den von Rössing angegebenen Schmelzp. 132°.

Zur Überführung in die *Salicyloxyessigsäure* nach Rössing kann das Rohprodukt verwendet werden, das nur etwa 1° tiefer als die reine Säure zu schmelzen pflegt. Die Oxydation verläuft sehr rasch, wenn man in die warme Lösung der Säure in Soda 4prozentige Chamäleonlösung einfließen läßt. Die ausgefällte Säure besitzt ohne weitere Reinigung den richtigen Schmelzpunkt 186°.

Der in üblicher Weise mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellte *Diäthylester* der Säure siedete unter 22 mm Druck konstant bei 208°, ein anderes Präparat unter 18 mm Druck bei 204°. Merriman gibt an: Siedep.$_{25}$ = 190—193°.

Die Ausbeuten sind bei sämtlichen Operationen gut, 70—90 Proz. der Theorie; man kann daher in wenigen Tagen große Mengen des Esters auf dem angegebenen Wege bereiten.

Die Überführung der Verbindung in den *Oxycumaroncarbonsäureäthylester* wurde nach den Angaben von Friedländer[2]) durchgeführt, jedoch nahm man nur die fünffache Menge Benzol und ließ den Alkohol weg. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug beim Arbeiten im kleinen wie im großen regelmäßig 60—70 Proz. der Theorie; beispielsweise lieferten 200 g Diäthylester, die auf einmal verarbeitet wurden, 105 g Cumaronderivat. Schmelzp. 65°, wie Friedländer angibt.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2992 (1884).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1868 (1899).

Digitized by Google

Die Substanz löst sich nicht nur in Natronlauge, sondern auch in Ammoniak, Soda und Ammoniumcarbonat. Das Ammoniumsalz löst sich ziemlich schwer in Wasser. Den von Merriman beschriebenen Salzen des Esters mit Schwermetallen fügen wir noch das *Kupfersalz* hinzu, das sich aus der essigsauren Lösung des Esters auf Zusatz von Kupferacetat als bräunlichgelber krystallinischer Niederschlag ausscheidet.

Friedländer gibt an, daß der Ester von Alkalien beim Erwärmen oder bei längerem Stehen in der Kälte verseift werde, die freie Säure aber sehr leicht unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Cumaranon übergehe. Im Gegensatz dazu erhielt Merriman den Ester nach zweistündigem Erhitzen mit überschüssiger wäßriger Kalilauge auf 100° unverändert zurück. Wir können im wesentlichen die Beobachtungen von Merriman bestätigen. Als beispielsweise 5 g Ester mit einem Überschuß 15 prozentiger alkoholischer Kalilauge eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht worden waren, ließen sich mit Wasserdampf nur ganz geringe Mengen Cumaranon übertreiben, das durch sein Semicarbazon vom Schmelzpunkt 231°[1]) identifiziert wurde. Daneben waren, gleichfalls in geringer Menge, ein gelber hochschmelzender Körper, vermutlich ein Kondensationsprodukt des Cumaranons, und etwas rötliches Harz entstanden; bei weitem die Hauptmenge des Esters wurde zurückgewonnen. Der Cumarancarbonsäureester ist also tatsächlich, wie Merriman angibt, gegen Alkalien sehr widerstandsfähig.

Leichter wird er durch Säuren verseift. Als 10 g Ester 3 Stunden unter Rückfluß mit 300 ccm 20 prozentiger Schwefelsäure gekocht worden waren, schied sich beim Erkalten das entstandene Cumaranon in schönen, langen Nadeln aus, doch war noch unveränderter Ester vorhanden. Man fügte daher weitere 200 ccm Schwefelsäure hinzu und kochte nochmals 3 Stunden. Darauf

[1]) Stoermer u. Bartsch, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3178 (1900).

Digitized by Google

wurde die Flüssigkeit ausgeäthert, der Auszug mit Soda durchgeschüttelt, getrocknet und verdunstet. Aus dem rötlich gefärbten Rückstand wurden gut 3 g reines Cumaranon isoliert, d. h. etwa 50 Proz. der theoretischen Ausbeute.

Wahrscheinlich hat Friedländer das Produkt, das er beim Ansäuern der alkalischen Lösung seines Esters erhielt und für die freie Säure ansah, direkt in Gegenwart von Mineralsäure mit Wasserdampf behandelt und somit *nachträglich* den Ester verseift und weiter die Säure in Cumaranon verwandelt.

Acetat, $C_6H_4 \begin{cases} C.O.COCH_3 \\ O \end{cases} > C.CO_2C_2H_5$.

5 g Ester, 10 ccm Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreies Natriumacetat wurden 2 Stunden im Ölbad auf 160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, mit Soda verrieben und mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Kleine, glasglänzende Prismen vom Schmelzp. 76° bis 77°. Leicht löslich in organischen Medien mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther.

0,2952 g gaben 0,6808 CO_2 und 0,1333 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_5$	Gef.
C	62,9	62,9
H	4,8	5,1

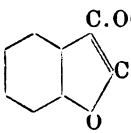
Benzoat. Die Benzoylierung des Esters nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren verlief nicht glatt, dagegen ließ sich das Benzoat in guter Ausbeute mit Hilfe der Pyridinmethode gewinnen.

Lange, weiße, glänzende Nadeln aus Alkohol. Schmelzpunkt 124°. In den üblichen organischen Mitteln in der Wärme leicht löslich, schwer nur in Petroläther. Wird durch kaltes alkoholisches Alkali in den Ester vom Schmelzp. 65° zurückverwandelt.

I. 0,2755 g gaben 0,6999 CO_2 und 0,1138 H_2O.
II. 0,3018 g „ 0,7700 CO_2 „ 0,1199 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_5$	Gef. I	Gef. II
C	69,7	69,3	69,6
H	4,5	4,6	4,4

2-Methoxycumarilsäure, 

Zu einer mit Eis versetzten Lösung von 25 g Oxycumarilsäureester in verdünnter Kalilauge gab man auf der Schüttelmaschine im Laufe von etwa 7 Stunden von Zeit zu Zeit Dimethylsulfat und 15 prozentige Kalilauge hinzu, bis die Menge der sich in gelben Klümpchen ausscheidenden Substanz nicht mehr zunahm. Dabei wurde der Zusatz von Alkali und Sulfat so geregelt, daß die Flüssigkeit stets deutlich alkalisch reagierte. Das Reaktionsprodukt verrieb man nach dem Trocknen mit Petroläther und krystallisierte es dann aus niedrigsiedendem Petroläther um. An reiner Substanz wurden etwa 10 g gewonnen.

Der Körper stellt den *Methyläther* des Esters vom Schmelzp. 65° dar. Aus heißem Petroläther krystallisiert er in warzenförmig verwachsenen kleinen Nädelchen, bei langsamem Verdunsten der Lösungen scheiden sich große Krystalle ab, die durch Verreiben mit Methylalkohol von anhaftender Lauge befreit werden können. Leicht löslich in allen organischen Mitteln. Schmelzpunkt 59°.

0,2671 g gaben 0,6417 CO_2 und 0,1342 H_2O.

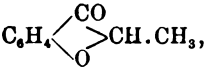
	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$	Gef.
C	65,5	65,5
H	5,5	5,6

Im Gegensatz zum Stammkörper wird dieser Äther weder von kaltem Permanganat sofort angegriffen, noch lagert er in Chloroformlösung Brom an.

Um zu prüfen, ob neben dem O-Methyläther etwa auch das isomere C-Methylderivat enstanden sei, methylierte man 10 g Oxycumaroncarbonsäureester in ähn-

Digitized by Google

licher Weise, kochte dann das Reaktionsgemisch 3 Stunden mit überschüssiger Lauge und leitete dann Wasserdampf hindurch. Aus dem Destillat konnte eine sehr geringe Menge eines anfangs öligen, dann erstarrenden Körpers isoliert werden, der an seiner charakteristischen alkalilöslichen Disemicarbazidverbindung als *1-Methylcumaranon*,



erkannt wurde. Bei der Methylierung war also in der Tat etwas C-Methylverbindung gebildet worden.

Als man den Äther mit 1 prozentiger Schwefelsäure versetzte und Wasserdampf durchleitete, schied sich im Destillat reichlich *Cumaranon* ab, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den richtigen Schmelzp. 102° besaß.

Auch kochende Oxalsäurelösung zersetzt den Äther in ähnlicher Weise, jedoch langsamer und weniger glatt.

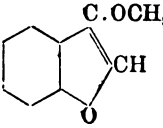
Dagegen läßt sich der methylierte Ester durch kurzes Erwärmen mit alkoholischer Lauge glatt verseifen, ohne daß das Methyl gleichzeitig abgespaltet wird.

Die *2-Methoxycumarilsäure* läßt sich gut aus Methylalkohol umkrystallisieren und schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitens zwischen 166° und 170° unter lebhafter Gasentwicklung. Flache, glasglänzende Prismen. Leicht löslich in Eisessig und warmem Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin.

0,2805 g gaben 0,6409 CO_2 und 0,1080 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_8O_4$	Gef.
C	62,5	62,3
H	4,2	4,3

2-Methoxycumaron,



Man erhitzt die eben beschriebene Säure im Ölbad etwas über ihren Schmelzpunkt, bis die Gasentwicklung

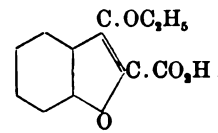
Digitized by Google

beendigt ist, und destilliert das entstandene Produkt im Vakuum, wobei es innerhalb eines Grades übergeht. Farbloses Öl. Siedep.$_{17}$ = 109—110°. $d_4^{19,4}$ = 1,1442.

0,2042 g gaben 0,5447 CO_2 und 0,1014 H_2O.

	Ber. für $C_9H_8O_3$	Gef.
C	73,0	72,8
H	5,4	5,6

2-Äthoxycumarilsäure,



Als der Ester vom Schmelzp. 65° mit eiskalter Kalilauge und Diäthylsulfat geschüttelt wurde, war keine Einwirkung zu bemerken. Man erwärmte daher das Gemisch auf etwa 30°; bald darauf begann die Reaktion, doch wurde bei dieser Temperatur bereits der Ester durch das überschüssige Alkali verseift, so daß man als Endprodukt die freie *Äthoxycumaroncarbonsäure* erhielt. Ausbeute: etwa 60 Proz. der Theorie.

Die Verbindung ähnelt in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen sehr ihrem niedrigeren Homologen und besitzt auch den gleichen Schmelzpunkt. Ein Gemisch beider Säuren fängt bei etwa 160° an sich etwas zusammenzuziehen, schmilzt aber auch erst bei 165° oder höher.

0,2875 g gaben 0,6757 CO_2 und 0,1288 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$	Gef.
C	64,1	64,1
H	4,9	5,0

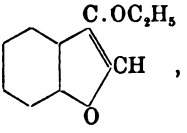
Behandelt man die Säure mit Alkoholen und Mineralsäuren, so erhält man keine reinen Ester, da sich daneben Cumaranon bildet. Dagegen lassen sich die Ester aus dem Silbersalz der Säure und Halogenalkylen ohne Schwierigkeit gewinnen.

Der *Äthylester*, ein farbloses Öl, siedet bei 180° unter 13 mm Druck; $d_4^{4,6}$ = 1,1678.

Digitized by Google

0,2909 g gaben 0,7090 CO_2 und 0,1593 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$	Gef.
C	66,7	66,5
H	6,0	6,1

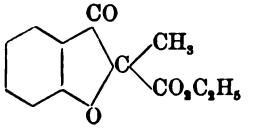
2-Äthoxycumaron, 

wurde analog der Methylverbindung aus der zugehörigen Cumarilsäure gewonnen.

Farbloses Öl. Siedep.$_{16}$ = 117°; $d_4^{17,2}$ = 1,1068.

0,2187 g gaben 0,5938 CO_2 und 0,1239 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gef.
C	74,1	74,0
H	6,2	6,3

1-Methylcumaranon-2-carbonsäureäthylester-1, 

25 g Ester vom Schmelzp. 65° wurden in methylalkoholischer Lösung mit 1 Atomgew. Natrium und 2—3 Molgew. Jodmethyl auf dem Wasserbade digeriert, bis die Reaktion neutral war. Bei der Rektifikation des in üblicher Weise isolierten Reaktionsproduktes gingen unter einem Druck von 16—19 mm etwa 6 ccm von 130—160° über und etwa 5 ccm von 160—166°.

Ein zweiter Versuch mit 10 g Ester, bei dem man das Natriummethylat langsam zu dem siedenden Gemisch von Ester, Jodmethyl und Methylalkohol zutropfen ließ, verlief ganz ähnlich.

Dagegen lieferte ein Versuch — mit 15 g Ester —, bei dem das Gemisch der Substanzen[1]) $1^1/_2$—2 Stunden

[1]) Für den glatten Verlauf aller in dieser Arbeit beschriebenen Alkylierungen mit Jodalkyl im Rohr ist es ein wesentliches Erfordernis, daß der betreffende Säureester und das Natriummethylat oder -äthylat vor dem Einfüllen zu einem völlig homogenen Brei verrieben werden.

Digitized by Google

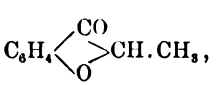
im Rohr auf 100° erhitzt worden war, wesentlich mehr von dem höher siedenden Produkt, denn etwa 2 ccm gingen von 155—162° (17—18 mm) und 8 ccm zwischen 162° und 175° über.

Die gleichsiedenden Anteile aus den verschiedenen Versuchen wurden vereinigt und noch zweimal sorgfältig fraktioniert. Die Hauptmenge — etwa 10 ccm farbloses Öl — ging schließlich konstant von 158—160° (16 mm) über; weitere 6 ccm waren annähernd rein. Dichte der Hauptfraktion: $d_4^{17} = 1{,}1914$.

0,2623 g gaben 0,6279 CO_2 und 0,1283 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$	Gef.
C	65,5	65,3
H	5,5	5,5

Als 5 g des Öles mit 8 ccm 30 prozentiger wäßriger Natronlauge und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt wurden, schied sich rasch Natriumcarbonat ab, ein Beweis dafür, daß die Verbindung nicht einfach verseift wurde, sondern eine Spaltung erlitt. Sobald die Menge des Salzes sich nicht mehr vermehrte, wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser versetzt und das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Bei der darauf folgenden Destillation ging das Produkt innerhalb weiter Grenzen — etwa von 120—150° unter 16 mm Druck — über. Man löste das Ganze in Alkohol, fügte Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat hinzu und ließ das Gemisch bei gelinder Wärme stehen. Allmählich schieden sich reichliche Mengen einer alkalilöslichen Verbindung ab, die bei 234—235° schmolz und identisch war mit dem Disemicarbazidderivat, das aus dem *Methylcumaranon,*



entsteht. Damit war die Anwesenheit dieses Körpers in dem Reaktionsgemisch nachgewiesen, und zwar bildete es, nach der Menge des Semicarbazons zu urteilen, dessen Hauptbestandteil. Ob daneben noch unzersetzter *1-Methyl-*

Digitized by Google

cumarononcarbonsäureester-1 vorhanden war, ist nicht ermittelt worden. Dagegen konnte aus der ursprünglichen alkalischen Flüssigkeit nach dem Ansäuern durch Ausschütteln mit Äther eine sehr geringe Menge — etwa 0,2 g — *2-Methoxycumaroncarbonsäure-1* isoliert werden.

Die *niedrig siedenden Anteile* der drei Methylierungsprodukte wurden gleichfalls mit Semicarbazid behandelt und lieferten ebenfalls in guter Ausbeute das *alkalilösliche Semicarbazon* vom Schmelzp. 234—235°.

Aus den angeführten Tatsachen geht hervor, daß bei der Methylierung des Friedländerschen Esters (65°) mit Jodmethyl und Natriummethylat als Hauptprodukt das C-Methylderivat entsteht, dem sehr geringe Mengen des isomeren O-Methyläthers beigemengt sind. Je nach den Versuchsbedingungen zerfällt aber das primäre Reaktionsprodukt schon während seiner Darstellung mehr oder weniger weitgehend in Kohlensäure und 1-Methylcumaranon. Kocht man das isolierte C-Methylderivat mit überschüssiger Lauge, so wird diese Spaltung zur Hauptreaktion.

Um womöglich ein völlig reines, d. h. von O-Äther vollkommen freies, Präparat des C-Methylderivates zu gewinnen, versuchte man den Körper analog der Darstellung der Stammsubstanz aus *Salicyloxypropionsäuredicarbonsäureester* und Natrium zu bereiten.

Ein Versuch, diesen Körper durch Erhitzen des Natriumsalzes vom Salicylsäureäthylester mit α-Brompropionsäureäthylester in Toluol direkt darzustellen, lieferte zwar das gewünschte Produkt, jedoch in sehr mäßiger Ausbeute. Ähnlich verlief ein Versuch, bei dem die Komponenten ohne Lösungsmittel im Ölbad auf 160° erhitzt wurden. Es empfahl sich daher, auch in diesem Fall den Salicylaldehyd als Ausgangsmaterial zu wählen.

20 g Salicylaldehyd, 28 g α-Brompropionsäuremethylester, 3,8 g Natrium und 60 ccm absoluter Alkohol wurden 2—3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsprodukt ging unter 19 mm Druck zum größten

Digitized by Google

Teil von 181—183° über und erwies sich bei der Analyse als *α-[o-Aldehydophenoxy]-propionsäureäthylester*; der versehentlich an Stelle von *Methyl*alkohol verwendete *Äthyl*alkohol hatte also statt des *Methyl-* den *Äthyl*ester des Kondensationsproduktes entstehen lassen.

0,3393 g gaben 0,8021 CO_2 nnd 0,1982 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gef.
C	64,8	64,5
H	6,3	6,5

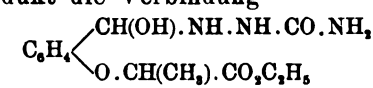
Durch wäßrig-alkoholische Lauge wurde der Ester in der Wärme rasch verseift; doch gelang es nicht, die Säure auf einen scharfen und konstanten Schmelzpunkt zu bringen, vielmehr schmolzen die einzelnen Krystallisationen, die man aus heißem Wasser erhielt, bald höher, bald niedriger, unscharf zwischen 63° und 73°. Auch ein Versuch, die Säure über ihr Semicarbazon zu reinigen, führte zu keinem besseren Ergebnis.

Das bei dieser Gelegenheit dargestellte *Semicarbazon* des *Äthylesters* der Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol auf dem Wasserbade zusammen, erstarrte wieder und schmolz dann konstant bei 120°.

0,5270 g, lufttrocken, verloren bei 100° 0,0317 g.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_4N_3 + H_2O$	Gef.
H_2O	6,1	6,0

Ob das abspaltbare Wasser als Krystallwasser in der Substanz enthalten war, oder ob das ursprüngliche Reaktionsprodukt die Verbindung



war, wurde nicht untersucht.

Das bei 100° getrocknete Produkt besaß den für ein *Semicarbazon* berechneten Stickstoffgehalt.

0,2075 g gaben 28,4 ccm Stickgas bei 23° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}O_4N_3$	Gef.
N	15,0	15,3

Die Aldehydosäure wurde wie das entsprechende Essigsäurederivat mit Kaliumpermanganat oxydiert. Die

Digitized by Google

beim Ansäuern ausfallende Dicarbonsäure war anfangs ölig; als man sie aber mit Äther aufnehmen wollte, erstarrte sie sofort zu schneeweißen Krystallen, deren Schmelzp. — 136° — beim Umkrystallisieren aus Wasser sich nicht mehr änderte. Bischoff[1]) gibt 137—139° an.

Die Identität und Reinheit der *α-Salicyloxypropionsäure* wurde durch eine Analyse festgestellt.

0,2699 g gaben 0,5620 CO_2 und 0,1238 H_2O.

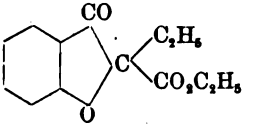
	Ber. für $C_{10}H_{10}O_5$	Gef.
C	57,1	56,8
H	4,8	5,1

Der mit Alkohol uud Schwefelsäure dargestellte *Diäthylester* der Säure siedete unter 17—18 mm Druck bei 192—194°.

Die Einwirkung von Natrium auf eine benzolische Lösung des Esters verlief nicht nach Wunsch, denn schon bei gelindem Erwärmen färbte sich die Masse dunkelrot, und das Reaktionsprodukt bildete ein unerfreuliches Gemisch verschiedener Substanzen. Nachgewiesen werden konnte darin mit Hilfe von Semicarbazid das *1-Methylcumaranon*, ein Beweis dafür, daß das normale Produkt der Reaktion, der *1-Methylcumaranoncarbonsäureäthylester-1* intermediär entstanden, aber zum Teil bereits wieder zersetzt worden war. Daneben war anscheinend auch *Salicyloxypropionsäure* zurückgebildet worden.

Da somit wenig Aussicht bestand, auf diesem Wege den gewünschten, am Kohlenstoff methylierten Ester in größerer Reinheit zu gewinnen, wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

1-Äthylcumaranon-2-carbonsäureäthylester-1,



Die Äthylierung des Friedländerschen Esters (65°) mit Jodäthyl und Natriumalkoholat verlief ganz ähnlich

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1402 (1900).

Digitized by Google

wie die entsprechenden Methylierungsversuche. Ein Präparat des äthylierten Esters, das im offenen Gefäß auf dem Wasserbade dargestellt worden war, siedete nach mehrfacher Rektifikation bei 173,5—178,5° unter 17 mm Druck; seine Dichte war: $d_4^{19,8} = 1{,}1537$. Ein anderes Präparat, das im geschlossenen Rohr hergestellt worden war, siedete schließlich bei 170—175° unter 15 mm Druck und besaß das spez. Gewicht $d_4^{18,0} = 1{,}1563$.

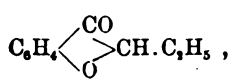
Das erste Präparat, wie das andere ein schwach gelblich gefärbtes Öl, wurde analysiert.

0,2707 g gaben 0,6635 CO_2 und 0,1510 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$	Gef.
C	66,7	66,8
H	6,0	6,2

Wie die entsprechende Methylverbindung wurde auch dieses Äthylderivat nicht in völlig reinem Zustand gewonnen, sondern die verschiedenen Präparate enthielten kleine Mengen des isomeren O-Äthylkörpers beigemengt, denn bei der Verseifung mit Alkali wurde regelmäßig etwas von der oben beschriebenen *2-Äthoxycumarilsäure* erhalten.

Im übrigen entstand bei der Digestion des Esters mit alkoholischen Laugen in der Hauptsache das *1-Äthylcumaranon*,

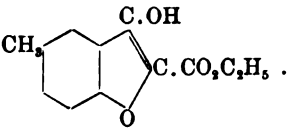


das in Form seines alkalilöslichen Disemicarbazidderivates vom Schmelzp. 217° aus dem Reaktionsgemisch abgeschieden wurde.

Das gleiche *Äthylcumaranon* war auch in wechselnder Menge in den ursprünglichen Produkten der Äthylierung vorhanden und sammelte sich bei der Rektifikation in den niedriger siedenden Fraktionen an.

Digitized by Google

4-Methyl-2-oxycumaroncarbonsäureäthylester-1
(4-Methyl-2-oxycumarilsäureäthylester),



Diese Verbindung wurde ganz analog wie das niedrigere Homologe dargestellt; es genügt daher, hier die Eigenschaften der Zwischenprodukte und die analytischen Belege kurz mitzuteilen.[1])

4-Methyl-2-aldehydophenoxyessigsäureäthylester. Aus p-Homosalicylaldehyd und Bromessigsäureester. Ausbeute: 85 Proz. der Theorie.

Glänzende, flache, weiße Nadeln aus Petroläther. Leicht löslich in allen organischen Mitteln. Schmelzpunkt 54,5°.

0,1088 g gaben 0,2581 CO_2 und 0,0644 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gef.
C	64,9	64,7
H	6,3	6,6

Die zugehörige *Säure* schmilzt bei 151° und krystallisiert aus heißem Wasser in weißen, glänzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

0,2087 g gaben 0,4703 CO_2 und 0,1009 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gef.
C	61,9	61,5
H	5,2	5,4

Die *p-Homosalicyloxyessigsäure* bildet glänzende, weiße Blättchen — aus heißem Wasser — vom Schmelzpunkt 182—183°. Löslichkeit ähnlich wie die der Aldehydosäure.

0,2399 g gaben 0,4986 CO_2 und 0,1093 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_5$	Gef.
C	57,1	56,7
H	4,8	5,1

[1]) Nähere Angaben finden sich in der Dissertation des Herrn Dr. R. Apitz, Greifswald 1910.

Digitized by Google

Der *Diäthylester* dieser Säure ist ein farbloses Öl, das unter 15 mm Druck bei 195° siedet.

0,2235 g gaben 0,5163 CO_2 und 0,1397 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{18}O_5$	Gef.
C	63,2	63,0
H	6,8	7,0

Die Umwandlung des Esters in das Cumaronderivat verläuft am besten, wenn man ganz trocknes Benzol als Lösungsmittel verwendet. Aus der wäßrigen Lösung des zunächst entstehenden Natriumsalzes fällt dann beim Ansäuern der *Methyloxycumarilsäureester* sogleich in rein weißen Krystallen aus, die den richtigen Schmelzpunkt besitzen. Ist dagegen bei der Kondensation Wasser oder Alkohol zugegen oder etwas mehr als die theoretisch erforderliche Menge Natrium, so erhält man gelblich gefärbte Produkte, die sich schwerer reinigen lassen. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Beispielsweise wurden aus 35 g Dicarbonsäureester 28 g Methyloxycumarilsäureester statt 29 g gewonnen.

Lange, weiße Nadeln — aus Methylalkohol — vom Schmelzp. 96°. Mäßig löslich in warmem Ligroin und Petroläther, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Medien.

0,2001 g gaben 0,4813 CO_2 und 0,1020 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$	Gef.
C	65,5	65,6
H	5,5	5,7

In bezug auf Salzbildung, Verseifbarkeit, Spaltbarkeit und sonstige Eigenschaften gleicht der Ester durchaus dem niedrigeren Homologen, so daß nähere Angaben hierüber unnötig sind. Bemerkt sei nur, daß die Substanz wesentlich haltbarer ist, doch verändert sie sich bei langem Aufbewahren auch etwas.

Das *Acetat* des Esters scheidet sich aus Methylalkohol in durchsichtigen Prismen aus. Im allgemeinen leicht löslich, etwas weniger in Petroläther. Schmelzpunkt 68—68,5°.

Digitized by Google

0,2286 g gaben 0,5356 CO_2 und 0,1133 H_2O.

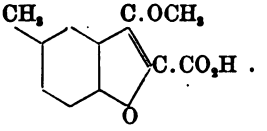
	Ber für $C_{14}H_{14}O_5$	Gef.
C	64,1	63,9
H	5,3	5,5

Benzoat. Weiße, seidenglänzende Nadeln aus Alkohol. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Ligroin. Schmelzp. 126°. Der Körper kann gleich gut nach Schotten-Baumann oder nach der Pyridinmethode dargestellt werden.

0,1517 g gaben 0,3891 CO_2 und 0,0690 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_5$	Gef.
C	70,4	70,0
H	4,9	5,1

4-Methyl-2-methoxy-cumarilsäure,



Zur Darstellung des *Äthylesters* dieser Säure wurde 4-Methyl-2-oxycumarilsäureäthylester mit 10 prozentiger Kalilauge und Dimethylsulfat bei Zimmertemperatur geschüttelt. Sobald sich eine reichliche Menge Öl abschieden hatte, wurde der Versuch unterbrochen, damit nicht zu viel von dem Ester durch die überschüssige Lauge verseift wurde. Das in Äther aufgenommene Öl wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, um etwa beigemengtes Ausgangsmaterial zu entfernen, getrocknet und rektifiziert.

Farbloses Öl vom Siedep. 199° (18 mm); $d_4^{22,7} = 1{,}1702$. Ein längere Zeit aufbewahrtes Präparat war fast vollständig zu großen, durchsichtigen Krystallen erstarrt, die nach dem Waschen mit Petroläther bei 29—30° schmolzen.

I. 0,2546 g Öl gaben 0,6233 CO_2 und 0,1456 H_2O.
II. 0,3209 g „ „ 0,7830 CO_2 „ 0,1726 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	66,7	66,8	66,6
H	6,0	6,4	6,0

Digitized by Google

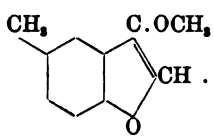
Die zugehörige *Säure* wurde entweder durch gelindes Erwärmen ihres Esters mit alkoholischer Lauge oder direkt durch andauerndes Schütteln des Esters vom Schmelzp. 96° mit überschüssiger Lauge und Dimethylsulfat gewonnen.

Flache, glänzende Prismen aus Methylalkohol, die je nach der Art des Erhitzens bei 178°, 179° oder 180° schmelzen. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther.

I. 0,4811 g gaben 1,1219 CO_2 und 0,2081 H_2O.
II. 0,1534 g „ 0,3601 CO_2 „ 0,0658 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$	Gef. I	Gef. II
C	64,1	63,6	64,0
H	4,9	4,8	4,9

4-Methyl-2-methoxycumaron,



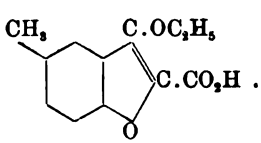
Durch Überhitzen der Säure gewonnen.

Farbloses Öl. Siedep.$_{29,5}$ = 143—144°; Siedep.$_{36}$ = 149°. $d_4^{24,3}$ = 1,1074.

0,3006 g gaben 0,8142 CO_2 und 0,1758 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gef.
C	74,1	73,9
H	6,2	6,5

4-Methyl-2-äthoxycumarilsäure,



Diäthylsulfat und Alkali wirkten in der Kälte auf den Ester vom Schmelzp. 96° ebensowenig ein wie auf dessen niedrigeres Homologe. Man schüttelte daher die Komponenten in gelinder Wärme und erhielt nach beendigter Reaktion die *freie Säure* in guter Ausbeute.

Feine, glänzende Nadeln aus Methylalkohol. Schmelz-

Digitized by Google

punkt 173°. Mäßig löslich in kaltem Methylalkohol, leicht in Eisessig, schwer in Ligroin und Petroläther.

0,2887 g gaben 0,6906 CO_2 und 0,1424 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$	Gef.
C	65,5	65,2
H	5,5	5,5

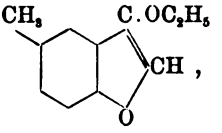
Der *Äthylester* der Säure wurde aus dem Silbersalz und Jodäthyl in Gegenwart von Äther dargestellt. Nach dem Verdunsten des Äthers erstarrte das Reaktionsprodukt und ließ sich aus warmem Methylalkohol umkrystallisieren.

Derbe, wasserhelle Prismen vom Schmelzp. 47—48°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,3127 g gaben 0,7704 CO_2 und 0,1840 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_4$	Gef.
C	67,7	67,2
H	6,5	6,6

4-Methyl-2-äthoxycumaron,



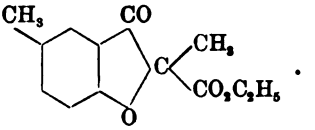
wurde durch Abspaltung von CO_2 aus der Säure erhalten.

Farbloses Öl. Siedep.$_{15,5}$ = 133°; $d_4^{16,5}$ = 1,0827.

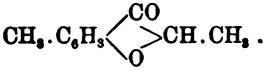
0,2075 g gaben 0,5670 CO_2 und 0,1297 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$	Gef.
C	75,0	74,5
H	6,8	7,0

1,4-Dimethylcumaranon-2-carbonsäureäthylester-1,



Bei der Methylierung des Esters vom Schmelzp. 96° mit Jodmethyl und Natriummethylat im offenen Gefäß wurde verhältnismäßig viel von dem in der Überschrift genannten Körper gewonnen. Daneben entstand dessen Spaltungsprodukt, das *1,4-Dimethylcumaranon,*



Digitized by Google

Beide Substanzen wurden durch mehrfache fraktionierte Destillation im Vakuum voneinander getrennt.

Wurde die Methylierung im geschlossenen Rohr vorgenommen, so waren die Ausbeuten an C-Methylderivat noch besser, doch entstand auch unter diesen Bedingungen das 1,4-Dimethylcumaranon.

Sämtliche Präparate stellten gelbliche Öle dar. Die physikalischen Eigenschaften wiesen je nach der Art der Darstellung kleine Verschiedenheiten auf. So siedete ein im offenen Gefäß bereitetes Produkt unter 15 mm Druck bei 170—172° und besaß das spez. Gewicht $d_4^{20,1} = 1{,}1606$, während ein im Rohr dargestelltes Präparat bei 179—182° (18,5 mm) siedete und eine etwas geringere Dichte — $d_4^{24,1} = 1{,}1533$ — aufwies.

0,2963 g gaben 0,7266 CO_2 und 0,1664 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_4$	Gef.
C	66,7	66,9
H	6,0	6,3

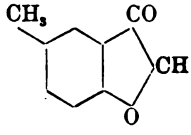
Durch Erwärmen mit alkoholischer Lauge wurde der methylierte Ester rasch gespalten und lieferte regelmäßig recht beträchtliche Mengen von *1,4-Dimethylcumaranon.* Manchmal erstarrten die Proben dieser Substanz rasch, manchmal blieben sie lange flüssig, wurden jedoch sofort fest, wenn sie geimpft wurden. Auch solche Präparate, die innerhalb ziemlich weiter Grenzen gesiedet hatten, erstarrten beim Impfen zu einer harten Krystallmasse, deren Schmelzpunkt in der Regel nur wenig unter dem der reinen Substanz — 63° — lag. Aus den Zwischenfraktionen konnte wie gewöhnlich das Keton in Form seines Disemicarbazidderivates (225°) isoliert werden.

Neben dem methylierten Cumaranon wurden bei allen Spaltungsversuchen geringe Mengen der *4-Methyl-2-methoxycumarilsäure* erhalten, z. B. aus 10 g Ausgangsmaterial 0,4 g Säure. Wie die analogen Substanzen war

Digitized by Google

also auch dieses C-Methylderivat durch etwas O-Äther verunreinigt.[1])

4-Methyl-1-äthylcumaranon,

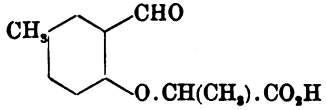


Die Äthylierung des Esters vom Schmelzp. 96° mit Jodäthyl und Natriumäthylat wurde nur im Rohr vorgenommen. Auf eine Trennung der Reaktionsprodukte, des C-Äthylderivates und seines Spaltungsproduktes, wurde verzichtet, vielmehr das Gemisch sogleich mit überschüssiger alkoholischer Lauge etwa 1 Stunde erhitzt. Nach dem Verjagen des Alkohols wurde die alka-

---

[1]) Um ein völlig reines Präparat des C-Methylderivates zu gewinnen, hatte man ähnliche Versuche begonnen, wie sie oben bei dem niedrigeren Homologen beschrieben worden sind. Sie führten jedoch gleichfalls nicht zum Ziele.

Dargestellt wurde bei dieser Gelegenheit die noch nicht bekannte *α*-[2-*Aldehydo-4-methylphenoxy*]-*propionsäure*,



,

die aus heißem Benzol oder Wasser in feinen, flachen Nadeln krystallisiert und bei 111—112° schmilzt.

0,1830 g gaben 0,4240 CO_2 und 0,0966 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$	Gef.
C	63,5	63,2
H	5,8	5,9

Der *Methylester* der Säure bildet rhombisch geformte Krystalle (aus Petroläther) vom Schmelzp. 57°. Der *Äthylester* ist ein farbloses Öl, das bei 206° unter 35 mm Druck siedet.

Das *Oxim* der Aldehydosäure schmilzt bei 168—169°.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wurde es in die *α*-[2-*Cyan-4-methylphenoxy*]-*propionsäure* verwandelt.

Farblose Nadeln aus Benzol. Mäßig löslich in Alkohol, schwer in Ligroin. Schmelzp. 121—122°.

0,2797 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 24° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_3N$	Gef.
N	6,8	6,9

Digitized by Google

lische Flüssigkeit mehrfach mit Äther ausgezogen und dann angesäuert. Es schied sich eine ziemlich beträchtliche Menge — 1,6 g aus 10 g Ester — *4-Methyl-2-äthoxycumarilsäure* aus, das Äthylierungsprodukt enthielt also mehr O-Derivat als gewöhnlich.

Der ätherische Auszug hinterließ ein Öl, das unter 15 mm Druck zwischen 130° und 148° siedete. Das Destillat erstarrte nach einigem Stehen zu einer mit etwas Öl durchtränkten Krystallmasse. Die Substanz ließ sich gut aus Methylalkohol umkrystallisieren, wenn man in mäßiger Wärme löste und dann mit Eis kühlte, und stellte die in der Überschrift genannte Verbindung vor.

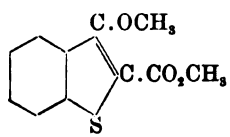
Große, wasserhelle Krystalle. Schmelzp. 40°. Im allgemeinen sehr leicht löslich.

0,2100 g gaben 0,5788 CO_2 und 0,1330 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$	Gef.
C	75,0	75,2
H	6,8	7,1

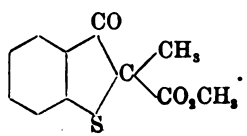
B. Derivate des Oxythionaphthens.

2-Methoxythionaphthencarbonsäuremethylester-1, I



und

1-Methyl-2-ketodihydrothionaphthencarbonsäuremethylester-1, II



Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche, der *2-Oxythionaphthencarbonsäuremethylester-1* wurde nach den Angaben von Friedländer[1]) aus dem Dimethylester der Phenylthioglykol-o-carbonsäure gewonnen. In der Regel wurden auf je 10 g des Dimethylesters 12 ccm Methylalkohol und 8 ccm 30 prozentige wäßrige Natron-

[1]) Diese Annalen **351**, 407 (1906).

Digitized by Google

lauge angewandt. Beim Umschütteln wurde das Gemisch unter Erwärmung fest; ließ man es dann noch 1 Minute auf dem Wasserbade stehen, so war die Umsetzung vollendet. Aus der wäßrigen Lösung schied sich der Oxythionaphthencarbonsäuremethylester in schneeweißen Flocken ab, die bei 106° schmolzen (Fr.: 104°). Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt konstant bei 107—108°.

Von den verschiedenen *Methylierungsversuchen* diene folgender als Beispiel.

30 g Ester (106°) verrieb man möglichst innig mit einer konz. methylalkoholischen Lösung der äquimolekularen Menge Natriummethylat, füllte den dicken Brei in drei Röhren, spülte mit etwas Methylalkohol nach, gab 2 Molgew. Jodmethyl zu und erhitzte die geschlossenen Röhren 2 Stunden auf 100°. In den Röhren befand sich jetzt eine schwach sauer reagierende Flüssigkeit. Man saugte bei Zimmertemperatur den meisten Alkohol ab, versetzte mit Wasser und trocknete das ausgeschiedene feste Produkt an der Luft. Seine Menge betrug 23 g. Da die Masse noch etwas alkalilösliche Substanz enthielt, nahm man sie in Äther auf und schüttelte sechsmal mit verdünnter Natronlauge durch. Die nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende feste Masse wurde fünfmal mit niedrigsiedendem Petroläther ausgekocht. Das meiste ging dabei in Lösung, zurück blieben etwa 4 g reines C-Methylderivat (II). Aus den ersten petrolätherischen Auszügen wurden beim Verdunsten 5 g reiner O-Methyläther (I) gewonnen; die späteren Auszüge hinterließen dagegen ein Gemisch der beiden Isomeren im Gewicht von 12—13 g. Zur Trennung wurde das Produkt in reichlich viel Methylalkohol aufgenommen und die Lösung der langsamen Verdunstung überlassen. Zuerst schieden sich ausschließlich derbe Krystalle, d. h. C-Derivat, aus; sobald daneben Nadeln erschienen, d. h. O-Derivat, wurde rasch abgesaugt und so fort. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Opera-

Digitized by Google

tionen konnte eine ziemlich vollständige Trennung der beiden Isomeren erzielt werden. Im ganzen wurden bei diesem Versuche ungefähr 15 g annähernd reiner O-Methyläther und 6 g reines C-Derivat gewonnen.

Die *Methoxyverbindung* (I) krystallisiert aus Methylalkohol in sternförmig verwachsenen, feinen, seideglänzenden Nädelchen, die auch nach häufigem Umkrystallisieren leicht rosa gefärbt bleiben. Schmelzp. 68—68,5°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,3587 g gaben 0,7836 CO_2 und 0,1558 H_2O.
0,2825 g „ 0,2995 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3S$	Gef.
C	59,5	59,6
H	4,5	4,9
S	14,4	14,6

Das *C-Derivat* (II) scheidet sich dagegen, auch wenn es aus stark gefärbten Gemischen isoliert wird, schon nach einmaligem Umkrystallisieren in rein weißen, strahlig verwachsenen, derben Nadeln ab. Es schmilzt bei 74° und löst sich sehr leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol, mäßig in kaltem Methylalkohol und Ligroin, schwer in Petroläther.

0,2883 g gaben 0,6303 CO_2 und 0,1279 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3S$	Gef.
C	59,5	59,6
H	4,5	5,0

Erwärmt man das O-Methylderivat (I) mit alkoholischer Lauge, so wird der Ester rasch verseift und beim Ansäuern scheidet sich die reine *2-Methoxythionaphthencarbonsäure-1* aus.

Kleine, glasglänzende Prismen aus Methylalkohol. Schmelzp. 171°, 172°, 173°, je nach der Art des Erhitzens. Schwer löslich in heißem Ligroin und Benzol, sowie kaltem Methyl- und Äthylalkohol, leicht in den heißen Alkoholen.

0,1801 g gaben 0,3786 CO_2 und 0,0641 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_8O_3S$	Gef.
C	57,7	57,3
H	3,8	4,0

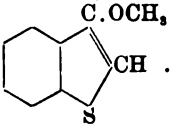
Digitized by Google

Ein Teil der Säure wurde über das Silbersalz in den *Methylester* zurückverwandelt. Das erhaltene Produkt stimmte in allen Stücken mit den früheren Präparaten überein, nur war es nicht rosa gefärbt wie diese, sondern schneeweiß.

Schüttelt man Oxythionaphthencarbonsäuremethylester ohne zu kühlen mit Dimethylsulfat nnd Alkali und sorgt dafür, daß immer ein Überschuß von Sulfat vorhanden ist, so scheiden sich bald rosa gefärbte, derbe Nadeln ab, deren Menge allmählich zunimmt. Sie stellen fast reinen *O-Methyäther* dar, denn das Rohprodukt schmolz bei 66—67°, und einmalige Krystallisation aus Methylalkohol brachte die Substanz auf den richtigen Schmelzpunkt 68—68,5°. In dem alkalischen Filtrat befand sich neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial nur die *Methoxysäure* vom Schmelzp. 171°. C-Methylderivat oder dessen Aufspaltungsprodukt, die Carboxyphenylthiomilchsäure, waren nicht in nachweisbarer Menge entstanden.

Da der Versuch so glatt verlaufen war, wurde auf eine *Äthylierung* mit *Diäthylsulfat* verzichtet, denn nach allen Erfahrungen war mit Sicherheit zu erwarten, daß sich auch in diesem Falle nur O-Alkylprodukte bilden würden.

Erhitzt man die Methoxysäure über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie rasch und glatt Kohlendioxyd ab und geht über in

2-Methoxythionaphthen, 

.

Farbloses Öl von angenehmem Geruch, der, wie Friedländer[1]) schreibt, dem des α-Naphtholmethyläthers gleicht.

Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist goldgelb.

Siedep.$_{20,5}$ = 148°. $d_4^{18,6}$ = 1,2093.

0,3803 g gaben 0,9141 CO_2 und 0,1711 H_2O.

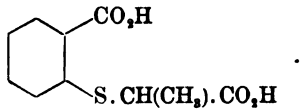
[1]) Diese Annalen **351**, 409 (1906).

Digitized by Google

	Ber. für C_9H_8OS	Gef.
C	65,8	65,5
H	4,9	5,0

Unter gewöhnlichem Druck siedet die Verbindung nach Friedländer fast unzersetzt bei 260—261°.

o-Carboxyphenylthio-milchsäure,



Wie der O-Methyläther wird auch das C-Methylderivat durch alkoholisches Alkali rasch verseift. Erwärmt man hierbei, so erhält man ein bräunlich gefärbtes Reaktionsprodukt, während bei Verseifung in der Kälte die entstehende Säure weiß ist. Man ließ daher den Ester in kalter alkoholischer Lauge so lange stehen, bis die sofort beginnende Verseifung und Aufspaltung vollendet war. Das Reaktionsprodukt, die oben genannte Säure, ist entweder sofort rein oder braucht nur noch einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert zu werden.

Die Substanz schmilzt ohne Gasentwicklung bei 194° bis 195° und kann noch höher erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Weiße, glänzende Blättchen und flache Nadeln aus heißem Wasser. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Benzol und Ligroin.

0,2147 g gaben 0,4178 CO_2 und 0,0929 H_2O.
0,2082 g „ 0,2152 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4S$	Gef.
C	53,1	53,1
H	4,5	4,8
S	14,2	14,2

Die zweibasische Natur der Säure wurde durch eine Titration festgestellt.

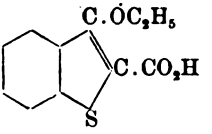
0,3520 g neutralisierten 31,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH, statt 31,2 ccm.

Die gleiche Säure entstand in vortrefflicher Ausbeute, als äquimolekulare Mengen von Thiosalicylsäure und α-Brompropionsäure in verdünnter Natronlauge einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Das durch Salzsäure ausgefällte Rohprodukt sah gelblich aus

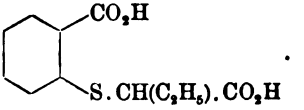
Digitized by Google

und schmolz bei 188°. Umkrystallisieren aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhöhte den Schmelzpunkt auf 195°; auch war die Säure jetzt rein weiß und zeigte die gleiche Krystallform wie das andere Präparat. Ein Gemisch beider Präparate schmolz gleichfalls bei 194—195°.

Um zu versuchen, ob sich umgekehrt aus der monocyclischen Dicarbonsäure das Thionaphthenderivat darstellen lasse, verwandelte man 7 g der synthetisch gewonnenen Dicarbonsäure durch Schwefelsäure und Methylalkohol in ihren Dimethylester und suchte aus dem erhaltenen öligen Produkt, ohne es vorher zu rektifizieren mit den bekannten Mitteln 1 Molgew. Methylalkohol abzuspalten. Stehenlassen oder gelindes Erwärmen mit alkoholischer Lauge wirkten nicht in der gewünschten Weise; auch als man die äquimolekulare Menge Natriummethylat zur kalten oder warmen methylalkoholischen Lösung des Esters fügte, fand keine Kondensation statt. Ebensowenig war dies der Fall, als der Ester mit einem Atomgew. Natrium und Benzol auf dem Wasserbade erwärmt wurde, vielmehr konnten aus dem Reaktionsgemisch nur geringe Mengen zurückgebildeter Dicarbonsäure isoliert werden.

2-Äthoxythionaphthencarbonsäure-1, III 

und

α-[o-Carboxyphenylmercapto]-buttersäure, IV 

Als Oxythionaphthencarbonsäuremethylester mit Natriumäthylat und Jodäthyl 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt worden war, bestand das Reaktionsprodukt aus einem Öl, das ein Gemisch der beiden zu erwartenden Äthylderivate darstellte. Da eine Trennung durch fraktionierte Destillation nicht möglich war, wurde das Ganze

Digitized by Google

durch einstündige Digestion mit alkoholischer Lauge verseift. Das beim Ansäuern ausfallende Säuregemisch schmolz sehr unscharf gegen 140°. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus heißem Methylalkohol wurde zunächst eine Säure isoliert, die konstant bei 158° schmolz und sich als die *Äthoxysäure* (III) erwies. Aus den Mutterlaugen schieden sich Gemenge der beiden Säuren aus, die mehrfach mit Wasser ausgekocht wurden. In Lösung ging vorzugsweise die Dicarbonsäure (IV), während der größte Teil der noch vorhandenen bicyclischen Säure zurückblieb. Die aus Wasser ausgeschiedene Dicarbonsäure — Schmelzp. 168° — wurde schließlich durch kochendes Ligroin von den letzten Beimengungen des Äthoxyderivates befreit und besaß dann den konstanten Schmelzp. 171—172°.

Die *Äthoxythionaphthencarbonsäure* krystallisiert aus Methylalkohol in derben Prismen. Leicht löslich in Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin.

0,3858 g gaben 0,8393 CO_2 und 0,1614 H_2O.

	Ber für $C_{11}H_{10}O_3S$	Gef.
C	59,4	59,4
H	4,5	4,7

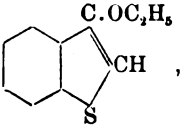
Die *α-[o-Carboxyphenylmercapto]-buttersäure* gleicht hinsichtlich des Aussehens ihrer Krystalle und ihrer Löslichkeitsverhältnisse durchaus ihrem niedrigeren Homologen.

0,4134 g gaben 0,8296 CO_2 und 0,1884 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4S$	Gef.
C	55,0	54,7
H	5,0	5,1

Ein Vergleichspräparat wurde durch kurzes Erwärmen von α-Brombuttersäure und Thiosalicylsäure mit Natronlauge dargestellt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser zeigte das Produkt den Schmelzpunkt 171—172° und alle sonstigen, oben angeführten Eigenschaften.

Digitized by Google

2-Äthoxythionaphthen, 

,

wurde durch Erhitzen der entsprechenden Säure dargestellt.

Farbloses Öl, das gleichfalls angenehm riecht und sich in kalter konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe löst.

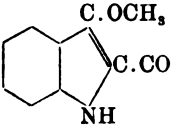
Siedep.$_{19}$ = 154°. — $d_4^{17,6}$ = 1,1591.

0,3729 g gaben 0,9241 CO_2 und 0,1993 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{10}OS$	Gef.
C	67,4	67,6
H	5,7	6,0

C. Derivate des Indoxyls.

Zur Darstellung des *Indoxylsäureäthylesters* wurde nach den Angaben von Vorländer und v. Schilling[1]) zunächst Phenylglycin-o-carbonsäure in reinen Diäthylester verwandelt und dieser dann mit Natrium, trocknem Benzol und absolutem Äthylalkohol in das Indoxylderivat übergeführt. Nach unseren Erfahrungen hängt die Ausbeute wesentlich von der Güte des angewandten Alkohols ab; je weniger Wasser dieser enthält, um so glatter verläuft die Kondensation. Wir haben daher schließlich den absoluten Alkohol unmittelbar vor der Verwendung über gebranntem Kalk entwässert und haben auf diese Weise bis zu 8 g Indoxylsäureester aus 10 g Diäthylester erhalten, d. h. annähernd die theoretische Menge. Den Schmelzpunkt des Esters fanden wir in Übereinstimmung mit den genannten Autoren bei 116°.

2-Methoxyindolcarbonsäure-1, 

.

10 g Indoxylsäureester wurden bei Zimmertemperatur mit verdünnter Kalilauge und Dimethylsulfat, die portions-

[1]) Diese Annalen **301**, 349 (1898).

Digitized by Google

weise zugesetzt wurden, geschüttelt. Der ausgeschiedene *O-Methyläther* des Indoxylsäureäthylesters wog in rohem Zustand etwa 9 g und war nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Ligroin rein.

Derbe, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 92—93°. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und heißem Ligroin; schwer löslich in Petroläther.

0,2578 g gaben 0,6187 CO_2 und 0,1432 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_3N$	Gef.
C	65,7	65,5
H	6,0	6,2

Durch alkoholische Laugen wird der Ester leicht verseift.

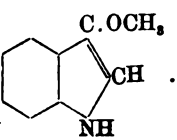
Die freie *Säure* fiel erst ölig aus, erstarrte aber bald. Aus 40—50 prozentigem Methylalkohol krystallisiert sie in kleinen, weißen Nädelchen und schmilzt bei 147—148° unter lebhafter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol und Ligroin.

0,1939 g gaben 0,4466 CO_2 und 0,0896 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_9O_3N$	Gef.
C	62,8	62,8
H	4,7	5,2

Daß in der Verbindung das Methyl an Sauerstoff und nicht an Stickstoff gebunden ist, ergibt sich daraus, daß sie schon bei gelindem Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure nach der Zeiselschen Methode Jodmethyl liefert.

2-Methoxyindol,



1,8 g der eben beschriebenen Säure wurden bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung erhitzt. Unter einem Druck von 18—19 mm ging der entstandene *O-Methyläther des Indoxyls* bei ungefähr 170° über und erstarrte sofort. Ausbeute: 1 g. Aus Ligroin konnte

Digitized by Google

das Produkt nahezu ohne Verlust umkrystallisiert werden; auch war der Schmelzpunkt sofort konstant.

Flache Nädelchen, die leicht eine lichtgraue Färbung annehmen und fäcalartig riechen. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, jedoch schwer in kaltem Ligroin und Petroläther. Schmelzp. 69—70°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlich-violett gefärbt.

0,1983 g gaben 0,5346 CO_2 und 0,1179 H_2O.
0,2289 g „ 19,6 ccm Stickgas bei 23° und 768 mm Druck.

	Ber. für C_9H_9ON	Gef.
C	73,4	73,5
H	6,2	6,6
N	9,5	9,7

Wie das 2-Äthoxyindol[1]) färbt die Substanz einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspan braunrot und liefert beim Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure Indigo.

Methylierung des Indoxylsäureäthylesters mit Jodmethyl.

Von den verschiedenen Versuchen, die im wesentlichen gleichartig verliefen, sei der folgende beschrieben.

Ein Gemisch von Indoxylsäureester (1 Molgew.), Jodmethyl (3 Molgew.), Natrium (1 Atomgew.) und möglichst wasserfreiem Methylalkohol wurde $1^1/_2$ Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Aus der sauer reagierenden Flüssigkeit verdunstete man den Alkohol und das überschüssige Jodmethyl, fügte etwas Wasser hinzu, nahm das abgeschiedene Öl in Äther auf und schüttelte die Lösung mehrfach mit 2 prozentiger Natronlauge durch. Dabei schied sich ein gelber Körper ab, dessen Menge mit jeder neuen Durchschüttelung zunahm. Er wurde abfiltriert, der Äther getrocknet und dann abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl ging unter 16—17 mm Druck zum größten Teil bei 205—207° über. Das Destillat war ein zähflüssiges, dunkel braunrotes Öl; schüttelte man eine Probe davon in ätherischer Lösung mit Lauge, so entstand wieder der gelbe Körper.

[1]) Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1745 (1881).

Digitized by Google

Nach einer zweiten Destillation, bei der das Öl zwischen 198° und 202° (15 mm) überging, ließ man es im Vakuum über Schwefelsäure stehen. Allmählich wurde es fest; die mit Ligroin verriebene Masse schmolz unscharf zwischen 60° und 70° und bestand einer Analyse und einer kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung zufolge im wesentlichen aus einem oder mehreren Monomethylderivaten des ursprünglichen Esters, vermischt mit höher methylierten Substanzen.

Man schüttelte nun die fein verriebene Masse eine Stunde mit niedrigsiedendem Petroläther, filtrierte vom Ungelösten ab, dunstete ein und wiederholte mit dem Verdunstungsrückstand dieselbe Operation noch zweimal. Aus dem letzten petrolätherischen Auszug schieden sich beim Verdunsten feine, leichte, schwach gelblich gefärbte Flocken einer Substanz ab, die ziemlich scharf bei 58—60° schmolz und bei der Analyse Werte lieferte, die leidlich auf die Formel eines *Monomethylderivates* stimmten.

0,2085 g gaben 0,4961 CO_2 und 0,1141 H_2O.
0,2849 g „ 16,1 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3N$	Gef.
C	65,7	64,9
H	6,0	6,1
N	6,4	6,4

Die beim Ausschütteln mit Petroläther ungelöst bleibenden Anteile wurden vereinigt und erst aus Äther, darauf aus Benzol umkrystallisiert. Man erhielt einen intensiv gelb gefärbten Körper, der bei 88—89° schmolz. Um zu prüfen, ob die Substanz ein Keton sei, behandelte man sie mit Semicarbazid, doch bildete sich nur eine sehr geringe Menge einer schwer löslichen Verbindung, während die Hauptmenge der Substanz zurückgewonnen wurde und nunmehr bei 91° schmolz. Nach den Analysen, zu denen das Präparat vom Schmelzp. 88—89° diente, lag ein *Dimethylderivat* des ursprünglichen Esters vor.

0,1908 g gaben 0.4676 CO_2 und 0,1183 H_2O.
0,1167 g „ 6,8 ccm Stickgas bei 24° und 758 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_3N$	Gef.
C	66,9	66,8
H	6,5	6,9
N	6,0	6,5

Beim Schütteln mit Äther und Lauge lieferte diese Verbindung den gelben Körper nicht.

Aus den verschiedenen alkalischen Auszügen fiel bei längerem Stehen noch mehr von dem mehrfach genannten *gelben Körper* aus. Zur Reinigung löste man ihn in siedendem Alkohol, filtrierte und fügte Wasser bis zur eben beginnenden Trübung hinzu. Die Verbindung schied sich dann als feinkörniger, weingelber Niederschlag aus und schmolz regelmäßig bei 176°.

Nach den bisher ausgeführten Analysen weicht die Substanz in ihrer Zusammensetzung nur wenig von den verschiedenen anderen Methylierungsprodukten ab, doch läßt sich aus ihnen nicht mit Sicherheit eine bestimmte empirische Formel ableiten. Auch Molekulargewichtsbestimmungen brachten keine Klarheit, und da die zur Verfügung stehende Menge des Produktes nicht ausreichte, um weitere Versuche mit ihm anzustellen, wurde die Untersuchung abgebrochen.

In den verschiedenen alkalischen Auszügen wurde auch nach der *2-Methoxyindolcarbonsäure-1* gesucht, doch konnte sie nirgends nachgewiesen werden.

(Geschlossen den 24. Oktober 1912.)

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google

Einlauf.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der k. bayr. Akademie der Wissenschaften zu München:

Schlenk, Wilhelm, Beiträge zur Kenntnis der Valenz des Kohlenstoffs, Arsens und Siliciums.

Mitteilungen aus der naturw.-mathem. Abteilung des chemischen Universitäts-Laboratoriums zu Freiburg i. Br.:

I. Fromm, Emil, Über Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen; über Abkömmlinge der Dithiobiurete und Thiurete.

II. Derselbe, Über Tetraphenyldiimidotetrahydromiazthiol (3,5-Diphenylimino-4,2-tetrahydro-1,2,4-thiodiazol).

Mitteilung aus dem pharm. Laboratorium des chemischen Instituts der Universität Göttingen:

Mannich, C., Über Morphinglucosid.

Digitized by Google